ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG VON

[illegible], [illegible], BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-[illegible], [illegible], [illegible], GULDBERG-KRISTIANIA, [illegible], [illegible], [illegible], HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-[illegible], [illegible], [illegible], LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-[illegible], [illegible], L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-[illegible], [illegible], NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, [illegible], [illegible], RAOULT-[illegible], RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-[illegible], [illegible], [illegible], THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WALKER-[illegible], WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

121. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1\frac{1}{2}$ Druckbogen ([illegible] Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit [illegible] Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten [illegible] Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die [illegible]

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte [illegible] möglichst in Maschinenschrift einzusenden und in den Korrekturbogen [illegible] größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, [illegible] schlecht leserlichen Manuskriptes nötig werden, oder die mit [illegible] umbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet [illegible] Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Gutachten [illegible]

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können [illegible] Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Einlaufens veröffentlicht [illegible] Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen übersteigt, sowie solche, [illegible] beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größeren Herstellung [illegible] später erscheinen. Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, [illegible] und portofrei an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. [illegible] grafenstr. 6–8 zu senden. [illegible]

Nähere Besprechung [illegible]

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, [illegible] Trützschlerstr. [illegible]

Über die Deutung der physikalisch-chemischen Analyse der Kolloide vom Standpunkt der Elektrolyttheorie[1].

Von

Wo. Pauli und **Emerich Valkó.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 26.)

1. Die physikalisch-chemische Analyse von kolloiden Lösungen, über deren Ergebnisse in dieser Reihe seit dem Jahre 1917 berichtet wird, beruht im wesentlichen auf einer Kombination von Methoden, durch welche einerseits die chemische Zusammensetzung, andererseits die elektrochemischen Grössen möglichst reiner Sole ermittelt werden. Die chemische Zusammensetzung wird bestimmt durch die Konzentration des sogenannten neutralen Anteiles N, welcher im allgemeinen den Hauptbestandteil bildet, und durch die Konzentration des sogenannten ionogenen Anteiles J, welcher gewöhnlich viel geringer ist, in einzelnen Fällen sogar für einen direkten analytischen Nachweis verschwindend.

Die elektrochemische Charakterisierung geschieht:

a) durch die Bestimmung des spezifischen Leitvermögens k der Lösung;

b) durch die Bestimmung der Aktivität der in der Lösung vorhandenen Ionen, die einer potentiometrischen Messung zugänglich sind ($H^{\cdot}$, Cl');

c) durch die Bestimmung von Ionenkonzentrationen mittels konduktometrischer Titration;

d) durch die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen im elektrischen Felde.

Die Durchführung der Untersuchungen war nur durch die Vervollkommnung der Reinigungsmethoden (weitgehende Dialyse im Faltendialysator, Elektrodialyse) und geeignete Anpassung der Messmethodik möglich.

---

[1]) Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XX.

Auf Grund der Daten, die diese Methoden liefern, wird das Kolloidäquivalent K, d. h. die Anzahl der auf eine Elementarladung entfallenden Moleküle bestimmt und die Konstitution der Solteilchen mittels einer schematischen Formel ausgedrückt.

2. Das Verfahren ist der Ermittlung der Konstitution von Komplexionen durchaus analog. Es fusst im Grunde auf dem Gesetz der unabhängigen Wanderung von Kohlrausch und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius.

Die klassische Theorie der Elektrolyte hat nun durch die Arbeiten von Lewis, Bjerrum, Milner, Hertz, Brönsted u. a. tiefgreifende Änderungen erfahren. Schliesslich wurde in neuester Zeit durch P. Debye und E. Hückel auf wohlfundierter Grundlage die neue Theorie der starken Elektrolyte entwickelt, durch welche die experimentellen Befunde in diesem Gebiet eine weitgehend befriedigende Erklärung finden.

Durch eine programmatische Arbeit von N. Bjerrum[1]) gewinnt die Umwandlung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wesentliche Bedeutung für die Kolloidchemie.

In dieser Arbeit findet sich auch der folgende Satz: „Die Adsorption zu den Kolloidionen wird auf die Leitfähigkeit, die Aktivität und die osmotische Wirkung der Ionen nicht gleich stark erniedrigend wirken."

Diese Behauptung erfordert eine Überprüfung der Methodik der physikalisch-chemischen Analyse von kolloiden Lösungen und der Bedeutung der daraus abgeleiteten schematischen Konstitutionsformeln von Kolloidteilchen.

Das ist zunächst unter Heranziehung unserer jüngsten Untersuchungen an Kieselsäuresolen[2]) der Gegenstand dieser Mitteilung. Im Anschluss daran sollen auch einige andere, eng zusammenhängende allgemeine Fragen besprochen werden.

3. Die Analyse in ihrer vorhin geschilderten Form hatte ergeben, dass die ionogenen Moleküle nur teilweise freie Ionen liefern. Wir wollen uns zunächst mit der Frage nach der Ursache dieser Erscheinung befassen, und zwar hauptsächlich die Möglichkeit erwägen, ob diese Ursache in der topischen Anordnung von J gegeben ist oder nicht.

Bjerrum identifiziert die Gesamtladung des Chromioxydsols, welches der Gegenstand seiner Untersuchung war, mit der analytischen

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 756 (1924).

2) Kolloidzeitschr. **36**, Erg.-Bd. 334 (1925); ebenda **38** (1926); Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XVII. und XIX. Mitt.

Chlorkonzentration, Er sagt auch ausdrücklich, dass das Kolloid als ein hochmolekularer, hochwertiger, starker Elektrolyt zu betrachten ist. Nach Bjerrums grundlegender Hypothese sind, wie bekannt, alle starken Elektrolyte vollständig dissoziiert.

Wir möchten dazu bemerken, dass Bjerrum selbst diese Auffassung an Kolloiden durch eigene Beobachtungen nicht direkt belegt. Für seine Betrachtungsweise ist natürlich die Annahme eine Vorbedingung, dass alle ionogenen Moleküle in reaktionszugänglichem Zustand, d. h. an der Oberfläche des Kolloidteilchens, verteilt sind.

R. Zsigmondy[1]) vertritt dagegen noch in der neuesten Auflage seines Lehrbuches die Ansicht, dass die undissoziierten Moleküle in die Mizellionen eingeschlossen sind.

Nun liegen seit längerer Zeit von Pauli und Mitarbeitern experimentelle Daten vor, die in dieser Frage schon heute eine gewisse Entscheidung gestatten.

Withney und Ober[2]) hatten gefunden, dass bei der Fällung des Arsentrisulfidsols die fällenden Ionen in einander äquivalenten Mengen in das Gel eintreten. Duclaux[3]) hat dann gezeigt, dass diese Menge beim peptoiden Eisenhydroxydsol der gesamten zur Peptisation verwendeten *HCl*-Menge äquivalent ist. Pauli hat aber erst mit J. Matula[4]), G. Walter[5]) und F. Rogan[6]) die Frage der *Cl*-Ersetzbarkeit in Verbindung mit einer vollständigen physikalisch-chemischen Analyse studiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieser Wert von der Individualität des fällenden Anions abhängig ist. Es wurde z. B. in maximo 94·5% Ersetzbarkeit gefunden bei einem Sol, welches nach der Leitfähigkeit- und potentiometrischen Chlormessung nur zu 18·7% dissoziiert war. Diese Versuche beweisen mit zwingender Notwendigkeit, dass praktisch alle Gegenionen des Sols sich in reaktionszugänglichem Zustand befinden. Dann kann aber die Ursache der bis zu 18·7% verminderten Wirksamkeit der Ionen für die Stromleitung und für die EMK von Konzentrationsketten nicht mehr in der topischen Anordnung gesucht werden.

4. Um diese Frage zu studieren, haben wir in der letzten Zeit die Methodik durch Anwendung der konduktometrischen Fällungstitration

---

[1]) Kolloidchemie. V. Aufl. Allgemeiner Teil S. 190 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).
[3]) Journ. de Chim. Phys. **5**, 29 (1907).
[4]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).
[5]) Kolloidch. Beihefte **17**, 256 (1923).
[6]) Kolloidch. Beihefte **35**, 131 (1924).

Auf Grund der Daten, die diese Methoden liefern, wird das Kolloidäquivalent K, d. h. die Anzahl der auf eine Elementarladung entfallenden Moleküle bestimmt und die Konstitution der Solteilchen mittels einer schematischen Formel ausgedrückt.

2. Das Verfahren ist der Ermittlung der Konstitution von Komplexionen durchaus analog. Es fusst im Grunde auf dem Gesetz der unabhängigen Wanderung von Kohlrausch und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius.

Die klassische Theorie der Elektrolyte hat nun durch die Arbeiten von Lewis, Bjerrum, Milner, Hertz, Brönsted u. a. tiefgreifende Änderungen erfahren. Schliesslich wurde in neuester Zeit durch P. Debye und E. Hückel auf wohlfundierter Grundlage die neue Theorie der starken Elektrolyte entwickelt, durch welche die experimentellen Befunde in diesem Gebiet eine weitgehend befriedigende Erklärung finden.

Durch eine programmatische Arbeit von N. Bjerrum[1]) gewinnt die Umwandlung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wesentliche Bedeutung für die Kolloidchemie.

In dieser Arbeit findet sich auch der folgende Satz: „Die Adsorption zu den Kolloidionen wird auf die Leitfähigkeit, die Aktivität und die osmotische Wirkung der Ionen nicht gleich stark erniedrigend wirken."

Diese Behauptung erfordert eine Überprüfung der Methodik der physikalisch-chemischen Analyse von kolloiden Lösungen und der Bedeutung der daraus abgeleiteten schematischen Konstitutionsformeln von Kolloidteilchen.

Das ist zunächst unter Heranziehung unserer jüngsten Untersuchungen an Kieselsäuresolen[2]) der Gegenstand dieser Mitteilung. Im Anschluss daran sollen auch einige andere, eng zusammenhängende allgemeine Fragen besprochen werden.

3. Die Analyse in ihrer vorhin geschilderten Form hatte ergeben, dass die ionogenen Moleküle nur teilweise freie Ionen liefern. Wir wollen uns zunächst mit der Frage nach der Ursache dieser Erscheinung befassen, und zwar hauptsächlich die Möglichkeit erwägen, ob diese Ursache in der topischen Anordnung von J gegeben ist oder nicht.

Bjerrum identifiziert die Gesamtladung des Chromioxydsols, welches der Gegenstand seiner Untersuchung war, mit der analytischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 756 (1924).

[2]) Kolloidzeitschr. **36**, Erg.-Bd. 334 (1925); ebenda **38** (1926); Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XVII. und XIX. Mitt.

Chlorkonzentration, Er sagt auch ausdrücklich, dass das Kolloid als ein hochmolekularer, hochwertiger, starker Elektrolyt zu betrachten ist. Nach Bjerrums grundlegender Hypothese sind, wie bekannt, alle starken Elektrolyte vollständig dissoziiert.

Wir möchten dazu bemerken, dass Bjerrum selbst diese Auffassung an Kolloiden durch eigene Beobachtungen nicht direkt belegt. Für seine Betrachtungsweise ist natürlich die Annahme eine Vorbedingung, dass alle ionogenen Moleküle in reaktionszugänglichem Zustand, d. h. an der Oberfläche des Kolloidteilchens, verteilt sind.

R. Zsigmondy[1]) vertritt dagegen noch in der neuesten Auflage seines Lehrbuches die Ansicht, dass die undissoziierten Moleküle in die Mizellionen eingeschlossen sind.

Nun liegen seit längerer Zeit von Pauli und Mitarbeitern experimentelle Daten vor, die in dieser Frage schon heute eine gewisse Entscheidung gestatten.

Withney und Ober[2]) hatten gefunden, dass bei der Fällung des Arsentrisulfidsols die fällenden Ionen in einander äquivalenten Mengen in das Gel eintreten. Duclaux[3]) hat dann gezeigt, dass diese Menge beim peptoiden Eisenhydroxydsol der gesamten zur Peptisation verwendeten HCl-Menge äquivalent ist. Pauli hat aber erst mit J. Matula[4]), G. Walter[5]) und F. Rogan[6]) die Frage der Cl-Ersetzbarkeit in Verbindung mit einer vollständigen physikalisch-chemischen Analyse studiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieser Wert von der Individualität des fällenden Anions abhängig ist. Es wurde z. B. in maximo 94·5% Ersetzbarkeit gefunden bei einem Sol, welches nach der Leitfähigkeit- und potentiometrischen Chlormessung nur zu 18·7% dissoziiert war. Diese Versuche beweisen mit zwingender Notwendigkeit, dass praktisch alle Gegenionen des Sols sich in reaktionszugänglichem Zustand befinden. Dann kann aber die Ursache der bis zu 18·7% verminderten Wirksamkeit der Ionen für die Stromleitung und für die EMK von Konzentrationsketten nicht mehr in der topischen Anordnung gesucht werden.

4. Um diese Frage zu studieren, haben wir in der letzten Zeit die Methodik durch Anwendung der konduktometrischen Fällungstitration

1) Kolloidchemie. V. Aufl. Allgemeiner Teil S. 190 (1925).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).
3) Journ. de Chim. Phys. **5**, 29 (1907).
4) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).
5) Kolloidch. Beihefte **17**, 256 (1923).
6) Kolloidch. Beihefte **35**, 131 (1924).

erweitert. Es soll z. B. ein Aluminiumoxydsol vorliegen, welches durch Peptisation mit HCl oder $AlCl_3$ entstanden ist. Die physikalisch-chemische Analyse liefert die Formel:

$$[x(Al_2O_3 . nH_2O) . yAlOCl . zAlO^{\cdot}] + zCl'.$$

Ein bestimmtes Volumen des Sols wird in ein Leitfähigkeitsgefäss von geeigneter Form abgemessen und darauf (in kleinen Mengen) eine gestellte $AgNO_3$-Lösung von geeigneter Verdünnung mittels der Mikrobürette zugesetzt. Es findet dann die folgende Reaktion statt:

$$[x(Al_2O_3 . nH_2O) . yAlOCl . zAlO^{\cdot}] + zCl' + Ag^{\cdot} + NO_3' =$$
$$[x(Al_3O_3 . nH_2O) . yAlOCl . zAlO^{\cdot}] + (z-1)Cl' + NO_3' + AgCl \text{ (unlösl.)}.$$

Das Sol, welches ursprünglich Cl' als Gegenion enthalten hat, wird nach und nach in ein Sol mit dem Gegenion NO_3 umgewandelt. Dass der gebildete $AgCl$-Niederschlag mit dem Kolloid nicht reagiert, kann gezeigt werden, indem man das Sol etwa zuerst mit Ag_2SO_4 in ein „Sulfatsol", dann mit $BaCl_2$ wieder in das „Chlorsol" rückverwandelt, wobei sich ergibt, dass die Leitfähigkeit praktisch keine Änderung erfahren hat.

Solange die Reaktion nicht beendet ist, findet eine Abnahme der Leitfähigkeit statt, indem das Chlorion durch das langsamere NO_3-Ion ersetzt wird. Ist aber die Reaktion beendet, dann steigt bei weiterem Zusatz von $AgNO_3$ die Leitfähigkeit, ganz entsprechend der Leitfähigkeit der zugefügten Ionen.

Die Leitfähigkeitskurven, von denen eine als Beispiel[1]) hier mitgeteilt wird (Fig. 1, Kurve I) haben in den untersuchten Fällen gezeigt, dass der Endpunkt der Reaktion, welcher durch den plötzlichen Anstieg charakterisiert ist, gerade der gesamten analytischen Chlormenge entspricht. Das Sol hat am Schlusse die Konstitution:

$$[x(Al_2O_3 . nH_2O) . yAlONO_3 . zAlO^{\cdot}] + zNO_3',$$

wobei x, y und z dieselben Werte besitzen wie vorher.

Diese Methode erlaubt uns nicht nur die oben aufgeworfene Frage nach der Reaktionsfähigkeit der ionogenen Moleküle einfach und bequem zu prüfen, sondern gibt uns auch ein Mittel in die Hand, die Dissoziation von einem und demselben Kolloid mit verschiedenen Gegenionen, insbesondere auch mit mehrwertigen zu vergleichen. Sie gestattet den Flockungsvorgang noch deutlicher zu verfolgen, als dies Bjerrum in der zitierten Arbeit durch Leitfähigkeitsmessung beim Zu-

---

[1]) Dasselbe entstammt einer Versuchsreihe, die von H. Ernst Schmidt im Rahmen einer einschlägigen Untersuchung am Institute ausgeführt wurde.

satz der flockenden Elektrolyte gelang. Denn in unserem Falle erfolgt keine Vermehrung der ionalen Konzentration durch Fremdelektrolyte. Folgende Mitteilungen werden über die verschiedenen Anwendungen und Variationen dieses Verfahrens ausführlicher berichten.

5. Obwohl die untersuchten Beispiele mit Hilfe von Substitution durch Fällung oder Abtausch der Ionen unter Anwendung der konduktometrischen Titration die Reaktionsfähigkeit des gesamten ionogenen

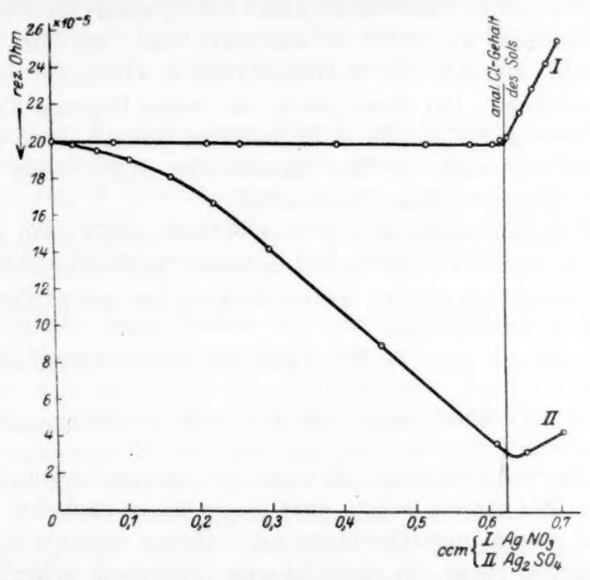


Fig. 1. Leitfähigkeitstitration eines Aloxydsols mit I. $AgNO_3$, II. Ag_2SO_4. Solleitfähigkeit $k = 1{\cdot}995 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm, *Cl*-Gehalt $4{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$ norm., titrierte Menge 10 cm³, *Ag*-Titer $3{\cdot}19 \cdot 10^{-2}$ norm.

Solanteils ergeben haben, ist es noch immer möglich, dass Fälle realisierbar sind, wo dem nicht so ist. Die Tatsache, dass alle ionogenen Moleküle sich an der Oberfläche[1]) befinden, erscheint uns in dem Bildungs- und Wachstumsvorgang der Teilchen gegeben, und so wird der regelmässige Verlauf des Wachstumsprozesses gewöhnlich Teilchen von

[1]) Vgl. Pauli, Naturw. **12**, 426, 429 (1924). In einer uns während der Korrektur zugekommenen Abhandlung von Francis L. Usher [Transactions of the Faraday Society (1926), 418] wird missverständlicherweise eine aufgestellte „surface dissociation theory“ als neu und verschieden von Paulis Theorie angesehen, während sie mit dessen Theorie der aufladenden, oberflächlichen ionogenen Komplexe vollständig identisch ist. — Wir können daher auch nur den meisten Betrachtungen dieses Autors zustimmen.

dieser Art ergeben. Erst ein unregelmässiger Entstehungsvorgang wird unter Umständen zu Solen führen, die in der Tat merkliche Anteile ionogener Komplexe im Neutralteil eingeschlossen enthalten.

Der Erklärung für die Unwirksamkeit dieser Molekeln bezüglich Stromtransport (und wie wir hinzufügen bezüglich Aktivität), welche Zsigmondy gegeben hat, stehen infolge der bewiesenen Reaktionsfähigkeit zahlreiche Schwierigkeiten und Widersprüche im Wege. Es ist bemerkenswert, dass dabei dieser Autor, wenn auch nur auf Grund von Versuchen, die nicht so zwingend sind, wie die von uns besprochenen, ebenfalls die Reaktionsfähigkeit sämtlicher ionogener Moleküle annimmt. Um diese jedoch mit seiner Deutung als Folge eines Einschlusses in die Mizelle in Einklang zu bringen, wird weiter die ad hoc-Hypothese eines in den Einzelheiten nicht näher begründeten Diffusionsgleichgewichtes[1]) aufgestellt.

Bei dieser Gelegenheit soll auch darauf hingewiesen werden, dass die von Zsigmondy und seinen Schülern gepflogene Art der symbolischen Darstellung vielfach unzweckmässig und unter Umständen sogar irreführend werden kann.

So schreibt z. B. R. Wintgen und auch Zsigmondy (loc. cit.)

$$\left(\boxed{75{\cdot}35\, Fe_2O_3;\ 7{\cdot}86\, HCl;\ xH_2O} \quad FeO^{\cdot} \right)_{10230}.$$

Die im Viereck befindliche *HCl* soll das „eingeschlossene *Cl*“ symbolisieren. Wir wissen jedoch, dass dieses einem basischen Eisenchlorid angehört, das an der Oberfläche der Teilchen gelagert ist. Salzsäure in irgendeiner Form, *H*- und *Cl*-Ionen[2]), die nach dieser Schreibweise dazu gehören sollten, sind in den Teilchen von reinen Solen überhaupt nicht konstatierbar.

---

[1]) Damit wären wir im Grunde bei der Annahme eines Donnan-Gleichgewichtes des Inhaltes der Mizelle und der Aussenflüssigkeit angelangt. In der Tat hat J. Loeb in ähnlicher Weise das kolloidale Verhalten der Eiweisskörper auf das Donnan-Prinzip zurückgeführt (Proteins and the Theory of Kolloidal Behaviour, New York **1922**), ein Versuch, der seine vollständige Widerlegung gefunden hat [vgl. Frisch, Pauli und Valkó, Biochem. Zeitschr. **164**, 401 (1925)].

[2]) Wohl hat A. Lottermoser in einer Reihe neuerer Arbeiten auf Grund von Untersuchungen an Solultrafiltraten die Salzsäure als wesentlichen Bestandteil der Mizelle“ und als den „aktiven Elektrolyten“ des Eisenoxydsols aufgefasst. Danach würde das *H*-Ion als aufladendes Ion anwesend sein und nach Lottermoser die Konstitutionsformel die Form $\left(\boxed{x\, Fe_2O_3\ y\, HCl\ z\, H_2O} \quad H \right)_n + nCl'$ aufweisen [Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 391 (1924)]. Nach unseren Erfahrungen handelt es sich in diesen Beobachtungen um ungenügend gereinigte Eisenoxydsole.

Noch mehr irreführend wirkt es, wenn eine durch das Donnan-Prinzip thermodynamisch geforderte Hydrolyse der Kolloidionen so beschrieben wird, als ob *HCl* aus dem Inneren der Mizelle hinausdiffundierte. Dabei ist die Möglichkeit gar nicht ausgeschlossen, ja schwerwiegende Gründe sprechen dafür, dass die Teilchen vollständig massiv aufgebaut sind. Wegen dieser häufig vorkommenden Verknüpfung des an und für sich harmlosen Wortes „Mizelle" mit verworrenen Vorstellungen wollen wir statt desselben nur den Ausdruck „Kolloidion" benützen, der unseren Kenntnissen mehr gerecht wird, indem er weder mehr noch weniger ausdrückt, als wir darüber wissen.

Bezüglich der Bezeichnungen Primär- und Sekundärteilchen sei in diesem Zusammenhange bemerkt, dass unsere Kolloidionen zugleich sich mit dem Begriff Primärteilchen decken. Sekundärteilchenbildung ist lediglich eine Folge partieller oder vollständiger Koagulation und scheidet bei der Betrachtung reiner und sorgfältig hergestellter, stabiler Sole aus.

6. Die zweite Frage, welche wir hier behandeln wollen, bezieht sich auf die Abweichungskoeffizienten der Kolloide.

Machen wir mit Bjerrum die Annahme, dass die ionogenen Moleküle alle vollständig dissoziiert sind, und betrachten wir als Ursache der gehemmten Wirksamkeit die interionischen Kräfte so können wir das Verhältnis zwischen Aktivität und Konzentration als Aktivitätskoeffizient f_a bezeichnen. Ebenso können wir einen Leitfähigkeitskoeffizienten f_μ und einen osmotischen Koeffizienten f_0 festsetzen. Bjerrums einleitend zitierter Satz würde besagen, dass die Koeffizienten, wie in den Lösungen starker Elektrolyte, auch in Kolloiden voneinander verschieden sein werden. Aber auch die Koeffizienten von Kolloidion und Gegenion werden dann voneinander verschieden anzunehmen sein. Die Abweichungskoeffizienten sind Funktionen von Wertigkeit und Ionenvolumen, und diese zwei Grössen übertreffen bei den Kolloidionen um das 10-, 100- und oft um das Mehrtausendfache diejenigen des Gegenions.

Führen wir die Trennung der Koeffizienten durch, bzw. nehmen wir an, dass sie von 1 messbar verschieden sind, so ergibt sich für die Ableitung der Konstitutionsformel aus den Daten der physikalisch-chemischen Analyse folgendes:

Die Gesamtleitfähigkeit der reinen Kolloidlösung wurde bisher gleich gesetzt der mit der Normalität n der Kolloidionen multiplizierten Summe der Beweglichkeiten. Dabei wurde für die Beweglichkeit des

Gegenions ihr Wert bei unendlicher Verdünnung u_∞^G eingeführt, für diejenige des Kolloids der gemessene Wert $v^{\text{Koll.}}$

$$k = (u_\infty^G + v^{\text{Koll.}}) \cdot n. \tag{1}$$

Gemäss der Theorie der interionischen Kräfte wäre dagegen richtig einzusetzen:

$$k = (u_\infty^G \cdot f_\mu^G + v_\infty^{\text{Koll.}} \cdot f_\mu^{\text{Koll.}}) \cdot c, \tag{2}$$

c bedeutet die Konzentration der ionogenen Moleküle. Führen wir die Leitfähigkeitsnormalität der freien Ladungen des Gegenions ein (die wir als Analogon zur Aktivität auch als Konduktivität bezeichnen), $n_\mu^G = c \cdot f_\mu^G$, so erhalten wir:

$$k = \left(u_\infty^G + \frac{v^{\text{Koll.}}}{f_\mu^G}\right) \cdot n_\mu^G. \tag{3}$$

Was nun die potentiometrische Messung der Gegenionen betrifft, so liefert diese für die klassische Theorie die Normalität der Ionen. Vom Standpunkt der neuen Theorie dagegen nur die Aktivität der Gegenionen: $n_a^G = c \cdot f_a^G = a^G$.

7. Die durch die klassische und durch die neue Theorie gelieferten Werte werden naturgemäss nur dann identisch, wenn alle Abweichungskoeffizienten den Wert 1 haben. Ist dies nicht der Fall, so kann insbesondere die frühere Berechnungsweise aus der Leitfähigkeits- und elektrometrischen Messung keine übereinstimmenden Werte des Kolloidäquivalents liefern.

Die Betrachtung des experimentellen Materials lehrt uns, dass nur einige geeignete Messergebnisse zur Verfügung stehen und zwar aus den Veröffentlichungen dieser Reihe. Zuerst wollen wir die Daten über Eisenhydroxydsole mitteilen.

Tabelle 1.

Sol[1]	$k \cdot 10^4$ rez. Ohm	$c_{Cl} \cdot 10^2$	$a_{Cl} \cdot 10^2$	α (aus k ber.)	f_a^{Cl} (= α aus a ber.)	f_μ^{Cl}
I	6·82	3·39	0·618	0·24	0·18	0·22
II	7·94	4·08	0·705	0·20	0·17	—0·03

Diese Werte haben eine ziemlich grosse Fehlergrenze. Erstens sind die Aktivitätsmessungen an Eisenhydroxydsolen etwas ungenau,

[1]) Sol I wurde von Pauli und Rogan (loc. cit.), II von Pauli und Walter (loc. cit.) analysiert. Die Werte für die Aktivität Cl_{Cl}, welche auf Grund der Nernstschen Gleichung im Sinne der klassischen Theorie berechnet waren, wurden durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten für 1 norm. KCl der Bezugselektrode umgerechnet.

zweitens sind die Werte für $v^{Koll.}$ nicht genügend genau bekannt. Im ersten Falle wurde es mit Kaliumchlorid als Überschichtungsflüssigkeit zu $34 \cdot 10^{-5}$ cm/sec gefunden, woraus als wahrscheinlicher Wert im Sinne der Ausführungen von Pauli und Valkó[1]) etwa $10 \cdot 10^{-5}$ cm/sec folgt. Bei dem zweiten Sol wurde die Wanderungsgeschwindigkeit gar nicht bestimmt, sondern als mittlerer Wert $20 \cdot 10^{-5}$ cm/sec eingesetzt. Der negative Koeffizient hat die Bedeutung, dass bei einem Überführungsversuch an der Kathode eine Anreicherung, an der Anode eine Verarmung von *Cl* eintreten wird. In der Tat wurden an Kolloiden analoge Fälle oft beobachtet, insbesondere von K. Littmann[2]) an Zinnsäuresolen bezüglich des Alkaligehalts.

Als wesentliches Ergebnis können wir nun die Tatsache betrachten, dass die α-Werte, die aus potentiometrischen und Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet worden sind, nicht über die Fehlergrenze hinausgehende Abweichungen voneinander aufweisen. Eine zwingende Notwendigkeit für die Trennung der Koeffizienten ist in diesen Versuchen, die einen Konzentrationsbereich bis $10^{-2}\,n$ betreffen, nicht gegeben, wenn auch anerkannt werden muss, dass die vorliegenden Daten zur Entscheidung noch kaum ausreichen. Eine weitere, genauere Prüfung der Frage ist am Institut im Gange.

8. Eine Reihe von Messungen in der angeführten Kombination wurde an Kieselsäuresolen ausgeführt[3]).

Tabelle 2.

Sol	SiO_2 %	$k \cdot 10^6$ rez. Ohm	c_H (pot.) $= a_H \cdot 10^5$	c_H (ber. aus k) $\cdot 10^5$	c_H (titr. I) $\cdot 10^5$	c_H (titr. II) $\cdot 10^5$	c_H (titr. III) $\cdot 10^5$	K
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
III c	0·75	80·6	21·1	21·7	23·3	20·3	25·3	600
III d	0·76	83·5	—	22·0	24·4	19·9	25·3	670
IV c	0·52	29·3	7·2	7·9	7·7	7·8	10·3	1400
VI b	0·57	89·6	22	24·2	25·2	23·3	27·2	450
VIII b	6·34	341·6	84·6	92·0	118	86·6	110	1400
VIII c	2·56	154·3	39·6	41·6	45	37·2	56·2	1200
VIII d	3·38	195·9	47·7	52·8	55	49·4	64	1200
VIII f	0·95	69·2	18·8	18·7	18·1	18·3	20·2	1000
X b	1·28	119·6	32·7	32·2	34	29·6	40·2	780

1) Diese Beiträge, XIX. Mitteilung. Kolloidzeitschr. **38** (loc. cit.).

2) Publiziert durch R. Wintgen, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 238 (1922).

3) Kolloidzeitschr. **36**, Erg.-Bd. 334 (**1925**). Die Werte sind auf Grund des später experimentell ermittelten Werts für $v^{Koll.} = 20 \cdot 10^{-5}$ cm/sec umgerechnet (vgl. Kolloidzeitschr. **38** (1926)).

Die Werte von Kolonne IV sind aus potentiometrischen Messungen abgeleitet, die von Kolonne V aus Leitfähigkeitsmessungen auf Grund der klassischen Theorie. Für $v^{Koll.}$ wurde $20 \cdot 10^{-5}$ cm/sec eingesetzt, auf Grund von Messungen, die mit verschiedenen Überschichtungsflüssigkeiten ausgeführt wurden. Die potentiometrische Messung ist etwas unsicher wegen Schwankungen in der Konstanz. Die Übereinstimmung an diesen Solen, die durch Elektrodialyse vollständig gereinigt wurden, muss als vorzüglich bezeichnet werden. Die Berechnung eines Leitfähigkeitskoeffizienten auf Grund der neuen Theorie, wie Gleichung (3) erfordert, kann hier jedoch nicht ausgeführt werden, weil die Konzentration der ionogenen Moleküle in diesem Falle analytisch nicht zu bestimmen ist. Es ist aber leicht einzusehen, dass bei diesen Solen Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizient auch noch innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, wenn die Konzentration von J auf etwa das Fünffache des aktiven Anteils angenommen wird. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass neben der Beweglichkeit des $H^{\cdot}$ die Beweglichkeit des Kolloidions verschwindet.

Auch in diesem Falle können wir also, und zwar auf breiterer Basis, schliessen, dass einerseits die auf Grund der klassischen Theorie abgeleiteten Werte, andererseits aber auch die Abweichungskoeffizienten miteinander innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

9. Das Verhalten der Kolloide beim Salzzusatz spricht unseres Erachtens vielfach für die Richtigkeit der Bjerrumschen Hypothese bezüglich der Rolle der interionischen Kräfte in kolloiden Lösungen. Einige wichtige Erscheinungen, vor allem die Übereinstimmung der Koeffizienten in der oben dargestellten Weise lassen jedoch vermuten, dass in einigen Punkten die Kolloide eine Spezifität des Verhaltens aufweisen, und zwar besteht diese darin, dass die Inaktivierung rasch zur vollständigen Assoziation führt. Bjerrum sagt: „In der Lösung haben wir ohne Zweifel Anionen von allen möglichen Bindungsgraden von praktisch ganz freien bis sehr fest assoziierten, je nachdem die Anionen näher an oder ferner von einem Kolloidion sich befinden.“

Wir möchten nun den Satz aufstellen, dass in kolloiden Lösungen im allgemeinen hauptsächlich die zwei Extreme vertreten sind: Gegenionen mit dem Abweichungskoeffizienten 0 und solche mit dem Koeffizienten 1, dagegen werden verhältnismässig wenig Gegenionen vorhanden sein, deren Koeffizienten von den beiden äussersten Werten sehr verschieden sind.

Dies gibt uns zunächst eine Erklärung für die Übereinstimmung der Koeffizienten. Denn die vollständig festgehaltenen oder „adsor-

bierten" Ionen verschwinden gleichmässig für Aktivität und Leitfähigkeit, während die vollständig freien daran ihren vollen ungehemmten Anteil haben werden.

Aber auch andere gewichtige Gründe sprechen für diese Annahme. Eine Reihe von Erscheinungen beweist, dass der Ionisationszustand in Kolloiden teilweise durch Kräfte bestimmt wird, welche nur in geringeren Entfernungen, im Abstand der molekularen Wirkungssphäre zur Geltung kommen können. Zu dieser Frage werden im Gange befindliche Arbeiten aus dem Institut nähere Beiträge bringen.

Die vorgebrachte Auffassung des Verhaltens der Kolloide bezüglich ihrer elektrolytischen Dissoziation steht in engerer Beziehung zu Erfahrungen aus der Komplexchemie. Damit soll die Rolle der Wertigkeit im Sinne der neuen Theorie der Elektrolyte nicht prinzipiell in Zweifel gezogen werden, sondern nur hervorgehoben sein, dass auch andere Erscheinungen, wie der molekulare Feinbau von Kolloidion und Gegenion, oft eine ausschlaggebende Rolle spielen können und zur Erklärung z. B. der Tatsache herangezogen werden müssen, dass es unmöglich ist, Sole mit OH als Gegenionen herzustellen oder der besonderen Adsorbierbarkeit organischer Ionen bestimmter Konfiguration[1].

Selbst ein Vertreter der neuesten Anschauungen über die Elektrolytdissoziation, wie H. S. Harned[2], erwähnt auch die Möglichkeit, dass die gewöhnlichen Elektrolyte in den Lösungen teilweise elektrischneutrale Paare bilden können und es ist heute nur noch eine offene Frage, nicht dass man sondern wie weit man mit dieser Erscheinung in konzentrierten Lösungen von mehrwertigen Salzen rechnen muss.

10. Ein interessanter und wichtiger Unterschied zeigt sich bei der Leitfähigkeitstitration von Cl'-Solen und $H^{\cdot}$-Solen[3]. Fig. 1. Kurve II zeigt den Verlauf der Titration eines Aluminiumhydroxydsols, welches Cl' als Gegenion hat mit Ag_2SO_4. Infolge der Adsorption von Sulfationen sinkt die Kurve so lange, bis die analytische Cl-Menge verbraucht ist. Die Konzentration des bis zum Anstieg zugeführten Ag_2SO_4 gibt uns also die Konzentration der gesamten ionogenen Moleküle an.

Tabelle 2, Stäbe VI, VII und VIII, enthalten die Daten über die Leitfähigkeitstitration von Kieselsäuresolen mit dem Gegenion H durch $NaOH$. Stab VI enthält die Konzentration der bis zum Leitfähigkeits-

---

[1] Vgl. Pauli, Eiweisskörper und Kolloide, zwei Vorträge. Erscheint demnächst in J. Springers Verlag.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 1 (1925).

[3] Die letztere zum ersten Male auf Kolloide angewendet bei Pauli-Semler, Kolloidzeitschr. **34**, 145 (1924).

minimum zugefügten Lauge. Die Werte von Stab VII sind aus der Abnahme der Leitfähigkeit berechnet auf Grund der Gleichung

$$c_H = 1000 \cdot \frac{k - k_{\min}}{370 - 70}.$$

k ist die ursprüngliche Leitfähigkeit, $k_{\min}$ der kleinste Wert, welcher bei der Titration erreicht wurde, 370 ist die Summe der Ionenbeweglichkeit des ursprünglichen $H^{\cdot}$-Sols $(u^H + v^{\text{Koll.}})$, 70 die Summe der Beweglichkeiten des $Na^{\cdot}$-Sols $(u_\infty^{Na} + v^{\text{Koll.}})$. Stab VIII wurde schliesslich berechnet auf Grund der Beziehung $k_{\min} = n \cdot \frac{u_\infty^{Na} + v^{\text{Koll.}}}{1000}$. n bedeutet hier die Normalität der freien Ionen.

Wir sehen, dass — wenn auch innerhalb weiterer Grenzen — die Titrationswerte mit den aus der Messung der Leitfähigkeit und EMK von Gasketten abgeleiteten, also mit den Werten der „freien" Gegenionen korrespondieren und nicht mit der analytischen Konzentration der ionogenen Moleküle, welche mindestens dreimal so hoch sein müsste. Auf diese Grösse kann man schliessen aus der Erscheinung der gesteigerten Aufladung mit $NaHCO_3$, welche an diesen Solen studiert wurde, ferner auch aus der maximalen Bindung von HCl, welche ebenda bestimmt wurde.

Die Silbersulfattitration liefert also die Gesamtladung eines positiven Kolloids, die Laugetitration eines negativen Acidoids dagegen die freie Ladung. Die Bedingungen für diesen Unterschied lassen sich folgendermassen verstehen. Während der Titration wird das Sol zwei verschiedene Gegenionen besitzen. Das Sol, in welchem ursprünglich nur Cl' das Gegenion gebildet hat, wird dieses nach und nach bei der Silbersulfattitration gegen SO_4'', bei der Silbernitrattitration gegen NO_3' austauschen. Das acidoide Sol wird sich bei der Titration mit Natronlauge zunächst in ein Sol mit den Gegenionen $H^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ umwandeln[1]. Bezüglich der Leitfähigkeitswirksamkeit der Gegenionen entsteht nun ein Gleichgewicht. Für dieses Gleichgewicht sind aber die elektrostatischen Eigenschaften der Gegenionen massgebend. SO_4'' wird infolge seiner doppelten Ladung viel stärker festgehalten als Cl', dessen an der $AgCl$-Bildung zunächst noch unbeteiligter Rest für den Stromtransport zunehmend frei wird, während das festgehaltene Sulfation für die Leitfähigkeit praktisch vollständig ausscheidet. Das Gesamt-

[1]) Erst wenn alle freien $H^{\cdot}$ ausgetauscht sind, können die adsorbierten $H^{\cdot}$ substituiert werden. Die an ihre Stelle tretenden $Na^{\cdot}$ werden aber wenigstens teilweise frei, begünstigt durch ihr dem $H^{\cdot}$ gegenüber grösseres Volumen, und die Ladungszahl des Kolloidions steigt noch an.

ergebnis ist das beobachtete Absinken der Leitfähigkeit des Sols bis zum völligen Verbrauch der *Cl*-Ionen. Cl' und NO_3' wirken in elektrostatischer Beziehung wenig verschieden. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden wird so liegen, dass sie ungefähr im gleichen Verhältnis festgehalten werden. In diesem Falle muss der Abtausch der Cl' gegen die NO_3' ebenfalls zur Folge haben, dass die unverbrauchten Cl' nach und nach frei werden. Nachdem sich die Beweglichkeiten von Cl' und NO_3' nicht wesentlich unterscheiden, wird die Leitfähigkeit bis zum völligen Verbrauch der Cl' nicht erheblich geändert. Anders liegen die Verhältnisse bei der Titration der *H*-Ionen etwa mit *NaOH*. $H^{\cdot}$ wird infolge seines kleineren Ionenvolums viel stärker festgehalten als $Na^{\cdot}$, und so lange $H^{\cdot}$-Ionen frei sind, können keine erheblichen Mengen von $Na^{\cdot}$ festgehalten werden. Bei der Titration sinkt also die Leitfähigkeit gemäss dem grossen Beweglichkeitsunterschiede zwischen $Na^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ nur so lange, als freie $H^{\cdot}$ vorhanden waren, da diejenigen $H^{\cdot}$, welche ursprünglich für den Stromtransport unwirksam waren, nicht freigegeben werden. Diesen Umständen verdanken wir die Möglichkeit, durch Leitfähigkeitstitration die freien Ionen acidoider Sole zu bestimmen.

Ist die Übereinstimmung nicht ganz genau, wie dies auch in Tabelle 2 der Fall ist, so deutet dies darauf hin, dass die Voraussetzungen nicht ganz streng erfüllt sind und der Abtausch der kleinvolumigen $H^{\cdot}$ gegenüber den grösseren *Na* zur Folge hat, dass ein geringer Teil der stärker festgehaltenen $H^{\cdot}$ während des Prozesses frei wird.

11. Eng verknüpft mit dem behandelten Problem erscheint die Frage nach der Anwendungsmöglichkeit des Stokesschen Gesetzes. Wir wollen im folgenden zeigen, unter welchen Voraussetzungen und in welcher Weise aus den Ergebnissen der physikalisch-chemischen Konstitutionsermittlung die Ladungszahl und Teilchengrösse von Kolloiden mit Hilfe dieses Gesetzes abgeleitet werden können. Im Gegensatz zu analogen Überlegungen G. v. Hevesys[1]) behandeln wir dabei die Kolloidionen statt unter Heranziehung der älteren Theorie der Doppelschicht als gewöhnliche Elektrolyte.

Das Stokessche Gesetz[2]) behauptet:

$$v_x = \frac{Z\varepsilon}{6\pi\eta r}.$$

---

[1]) Kolloidzeitschr. **21**, 129 (1917).

[2]) Auf Ionen wurde das Gesetz zuerst durch R. Lorenz angewendet.

v = Wanderungsgeschwindigkeit unter dem Einfluss der Feldstärke 1; Z = Wertigkeit — Ladungszahl — Anzahl der ionogenen Molekeln eines Teilchens; ε = Elementarladung; η = Viskosität des Mediums; r = Halbmesser des Teilchens.

Nehmen wir eine vollständige Dissoziation an und nennen wir den Leitfähigkeitskoeffizienten des Kolloidions $f_\mu^{\text{Koll.}}$, so erhalten wir

$$v = \frac{z\,\varepsilon}{6\pi\eta r}, \tag{4}$$

wo $z = Z \cdot f_\mu^{\text{Koll.}}$ die freien Ladungen eines Teilchens bedeutet.

Sollte die Annahme einer vollständigen Dissoziation nicht berechtigt sein, so behält das Gesetz seine Gültigkeit, wenn $z = Z \cdot f_\mu^{\text{Koll.}} \cdot \alpha$ berechnet wird und α die Bedeutung eines echten Dissoziationsgrades hat.

Voraussetzung ist nur die Kugelgestalt des Teilchens.

Wir bezeichnen nun als Kolloidäquivalent K die Verhältniszahl der Gesamtmolekeln eines Teilchens zu der Anzahl seiner freien Ladungen:

$$K = \frac{c}{z}, \tag{5}$$

c bedeutet die Anzahl der Molekeln in einem Teilchen. Andererseits gilt

$$c = \frac{4 r^3 \pi}{3 d^3}, \tag{6}$$

d stellt den mittleren Abstand der benachbarten Molekeln dar. Sein Wert ist bei kristallisierten Körpern röntgenoskopisch zu bestimmen, im allgemeinen aus der Beziehung abzuleiten: $d^3 = \frac{v_M}{N}$, wo v_M das Molekularvolumen und N die Loschmidtsche Zahl bedeuten.

Aus (4), (5) und (6) erhalten wir:

$$r = \sqrt{v \cdot K \cdot \frac{9 d^3 \eta}{2 \varepsilon}} \tag{7}$$

und

$$z = \frac{6\pi\eta v}{\varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{v \cdot K \cdot 9 d^3 \eta}{2 \varepsilon}} \tag{8}$$

v, die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloids, lässt sich experimentell ermitteln. Ihr Wert zeigt unseren neulich gewonnenen Erfahrungen[1]) gemäss gegenüber der bisherigen, allgemeinen Annahme ziemlich grosse Schwankungen. Eine scheinbare Angleichung wurde nur infolge der Wirkung der Überschichtungsflüssigkeit vorgetäuscht

[1]) Pauli und Valkó, Kolloidzeitschr. **38** (1926).

und Kolloide im stabilen Zustande besitzen oft Wanderungsgeschwindigkeiten bzw. ζ-Potentiale, welche weit unterhalb des bisher geltenden Wertes des sogenannten „kritischen Potentials" liegen.

Einen mittleren Wert für das Kolloidäquivalent K liefert die physikalisch-chemische Analyse nur unter der Voraussetzung, dass $f_\mu^{\text{Koll.}} = f_\mu^{G}$ ist, d. h. dass sich die Leitfähigkeitskoeffizienten von Kolloidion und Gegenion nicht unterscheiden. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so müsste die rechte Seite beider Gleichungen mit $\sqrt{\frac{f_\mu^{\text{Koll.}}}{f_\mu^{G}}}$ multipliziert werden. Wir haben aber keinen Weg, um $f_\mu^{\text{Koll.}}$ zu bestimmen.

Eine nähere Ermittlung von d ist bei Kolloiden, deren Gitterstruktur nicht bekannt ist, recht schwierig. Hier müssen wir uns vorläufig mit Schätzungen aus Dichtebestimmungen begnügen. Es liegt kaum ein Grund vor, ausser dem Hydratwasser noch einen grösseren Wassergehalt der Kolloidteilchen, etwa festgehalten in schwammiger Struktur, zu postulieren. Dagegen ist es mit den Erfahrungen in bester Übereinstimmung, wenn wir annehmen, dass die Teilchen z. B. in den Oxydsolen aus dem Anhydrid oder den Hydraten bestimmter Stufen bzw. deren Gemischen massiv aufgebant sind. Diese Auffassung ist mit den Befunden R. Willstätters[1] und F. Habers[2] an Gelen in gutem Einklange, und nachdem z. B. der Unterschied der α und β Zinnsäure von Willstätter statt der früheren Erklärung W. Mecklenburgs auf die Verschiedenheiten der Hydratstufen zurückgeführt wurde, lässt sich die Annahme von einem „Mizellwasser" in den Teilchen sorgfältig hergestellter und stabiler Sole experimentell kaum mehr begründen.

Anders verhält es sich mit der Vorstellung einer Polarisation und Drehung der Wassermolekeln in der Nähe des Kolloidions im Sinne der Theorie von M. Born[3]. Eine solche wird wohl eine grosse Rolle spielen und in dem Sinne wirken, dass ein grösserer Radius des Teilchens in die Stokessche Gleichung einzusetzen wäre.

12. Indem wir annehmen, dass der Übergang zu mittleren Werten gestattet ist, lässt sich das zur Verfügung stehende geringe Material von dem im vorigen Abschnitte entwickelten Standpunkte aus betrachten. Dabei sei die Gleichheit der Leitfähigkeitskoeffizienten vorausgesetzt und die Bornsche Dipolwirkung des Wassers nicht in Rechnung gezogen.

---

[1] Ber. 1923—25: Über Hydrate und Hydrogele I. bis IX. Mitt.

[2] Naturw. 1925.

[3] Zeitschr. f. Physik 1, 221 (1920).

Tabelle 3.

Bestimmt von	Sol	$v \cdot 10^5$ cm/sec	$r \cdot 10^7$ cm	$z_{gef.}$	$z_{ber.}$
I. S. P. L. Sörensen[1]): Frisch, Pauli, Valkó[2])	Ovalbuminchlorid	(30)	3·2	21	10
II. N. Bjerrum[3]) . . .	Cr_2O_3	(25)	2·5	30	7
III. R. Wintgen und M. Biltz[4])	Fe_2O_3	(25)	21·1	10000	68
IV. Pauli und N. Kühnl[5])	Fe_2O_3	17	32·5	6000	61

Für Sol I wurde r aus dem Molekulargewicht berechnet, welches von Sörensen bestimmt wurde. Dabei wurde für den mittleren Abstand der Atome der Wert $3 \cdot 10^{-8}$ cm der Berechnung zugrunde gelegt. Für Sol II haben wir r mit Hilfe des mittleren d-Wertes $4 \cdot 10^{-8}$ cm aus der Atomzahl berechnet, welche von Bjerrum auf Grund der Donnanschen Beziehung aus seinen Messungen des osmotischen Druckes geschätzt wurde. Der Wert r wurde bei den Solen III und IV von den einzelnen Autoren durch Zählung im Ultramikroskop bestimmt. Die Werte für $z_{gef.}$ sind auf Grund der physikalisch-chemischen Analyse seitens der einzelnen Autoren angegeben. Für Sol I (Albuminchlorid) stellt dieser Wert die maximale freie Ladung dar. Die eingeklammerten Werte der Wanderungsgeschwindigkeit sind mittlere Werte, die unter den gegebenen Verhältnissen als die wahrscheinlichsten angenommen werden können. Für Sol IV wurde dieser Wert aus dem angegebenen Messungsresultat abgeleitet. Die Werte $z_{ber.}$ sind schliesslich die aus Stokesschen Beziehung (4) unter Zugrundelegung der angegebenen r-Werte ermittelten freien Ladungen.

Der Vergleich der z-Werte (gef. und ber.) lehrt uns, dass die Sole mit den kleinen Ladungszahlen in der Grössenordnung der gefundenen und berechneten Werte übereinstimmen, wenn auch die gefundenen Werte regelmässig höher sind. Dagegen finden wir bei den Solen III und IV Abweichungen bis zu zwei Grössenordnungen im gleichen Sinne. Hier sei daran erinnert, dass Nordenson[6]) im Jahre 1915 auf Grund des Stokesschen Gesetzes darauf hingewiesen hat, dass

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 1 (1919).
2) Biochem. Zeitschr. **164**, 401 (1925).
3) Loc. cit.
4) Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 414 (1923).
5) Koll. Beihefte **20**, 319 (1925).
6) Kolloidzeitschr. **16**, 65 (1915).

die Leitfähigkeit von kolloiden Lösungen zum grössten Teil von ihrem höchstdispersen Anteil herrührt. Wenn nun das System nicht isodispers und, wie es immer der Fall ist, eben die kleinsten Teilchen für die ultramikroskopische Beobachtung verschwinden, so wird eine viel zu grosse mittlere Teilchengrösse vorgetäuscht und auf alle Fälle eine grosse Abweichung zustande kommen. Andererseits lässt sich in einfacher Weise berechnen, dass, um eine Übereinstimmung mit dem Stokesschen Gesetz auf dem Wege einer Variation der Teilchenzahl herzustellen, man dem mittleren Teilchenradius eine Dimension von 1—2 $\mu\mu$ zuweisen müsste, welche mit den tatsächlichen ultramikroskopischen Ermittlungen schwer in Einklang zu bringen ist. Vielleicht spielt hier auch die Bornsche Dipolwirkung des Wassers eine Rolle.

13. Obwohl die Fälle III und IV eine Abweichung von dem Stokesschen Gesetz[1]) darstellen, deren Grund noch unbekannt ist, wollen wir an einem weiteren Beispiel die Anwendung von Formel (7) versuchen.

Die Teilchengrösse der kolloidalen Kieselsäure lässt sich durch Messung des osmotischen Druckes nicht ermitteln, weil infolge der Vielwertigkeit ihrer Teilchen ihr Eigendruck neben dem Druck ihrer Gegenionen verschwindet. So konnten wir mit Hilfe von Dialysierhülsen und Steigröhre den osmotischen Druck von Kieselsäuresolen wohl grössenordnungsmässig bestimmen und die Übereinstimmung mit der gemessenen H-Aktivität der Lösung feststellen; zu einer genaueren Messung reichte jedoch diese Methode nicht aus.

Im folgenden teilen wir die Werte der Halbmesser und Ladungszahlen mit, die wir aus den mittleren, von der physikalisch-chemischen Analyse gelieferten K-Werten mittelst Formel (7) berechnet haben[2]). Für d wurde $4 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen.

Tabelle 4.

Sole nach	K_{Mittel}	$v \cdot 10^5$ cm/sec	r	z
Graham	970	20	6	13
Grimaux	10600	10	13	14

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In der Arbeit von F. L. Usher (loc. cit.) wird bereits auf die Diskrepanz der nach dem Stokesschen Gesetze oder der Doppelschichttheorie berechneten Ladungszahlen und der aus Flockungsversuchen abgeleiteten Werte der Ladung hingewiesen. — Seine Behandlung dieser Frage ist von der unsrigen wesentlich verschieden.

[2]) Bezüglich der Einzelheiten der Messmethodik, vgl. Pauli und Valkó, Kolloidzeitschr. **36**, Erg.-Bd. 334 (1925) und **38** (1926).

Die erste Zeile bezieht sich auf neun Sole, die nach Graham durch Salzsäurezusatz zu Natriumsilikatlösungen gewonnen wurden, die zweite auf fünf Sole, die nach Grimaux durch Verseifung von Kieselsäuremethylester in reinem Wasser erhalten wurden. Alle Sole wurde mit Hilfe der Elektrodialyse im Paulischen Apparate[1]) vollständig gereinigt.

Stellt man sich jedoch auf den Standpunkt, dass die in Tabelle 3 dargestellten Abweichungen auf die Anwendung des unkorrigierten Stokesschen Gesetzes zurückzuführen sind und die Ergebnisse der ultramikroskopischen Teilchenzählung zu Recht bestehen, dann müssen auch bei den Kieselsäuresolen die wirklichen Werte beträchtlich, insbesondere die von z um mehrere Grössenordnungen höher liegen.

Bei dieser Gelegenheit seien noch einige Bemerkungen bezüglich der sorgfältig durchgeführten Untersuchungen J. W. Mc Bains[2]) und Mitarbeiter an Seifenlösungen angeschlossen. Mit Hilfe der Ultrafiltration konnten diese Autoren die kolloide Seifenlösung in zwei Teile trennen, so dass der eine, welcher die kleinen Teilchen enthielt, fast die ganze Leitfähigkeit der ursprünglichen Lösung, aber nur einen Bruchteil der Seifenmenge, der zweite dagegen eine verschwindende Leitfähigkeit und den grösseren Teil der Seifenlösung aufwies. Auf Grund dieser und noch anderer Versuche trennen die Autoren die Teilchen der Seifenlösung in zwei Sorten: in die kleinen „ionischen Mizellen“ und die grösseren, undissoziierten „neutralen Kolloide“. Nun hat Nordenson[3]) aus dem Stokesschen Gesetz abgeleitet, dass die Leitfähigkeiten eines Kolloides von derselben Masse sich umgekehrt verhalten, wie die Quadrate der Radien seiner Teilchen. Diese Beziehung wird unter allen Umständen dem Sinne nach Geltung behalten, und so erkennt man, dass die oben dargestellte Erscheinung als Folge geeigneter Wahl der Trennungsgrenzen in jedem Kolloid notwendig auftreten muss, sobald es stark polydispers ist. In dieser Hinsicht bilden Mc Bains Befunde einen interessanten und wertvollen experimentellen Beleg.

Die Teilchen in den Seifenlösungen haben wohl alle dieselbe Konstitution, etwa

$$[x Na Ol . y Ol'] + y Na^{\cdot}\ ^{4)},$$

aber diese muss sich bei abnehmender Teilchengrösse der Konstitution

$$[y Ol'] + y Na^{\cdot}$$

---

1) Von Fritz Köhler, Leipzig.

2) Loc. cit.

3) Trans. Chem. Soc. 1911—1925; vgl. insbesondere J. W. Mc Bain und W. J. Jenkins, Trans. Chem. Soc. **121**, 2325 (1922).

4) Ol = Oleat.

als unterster Grenze nähern. Die Bezeichnung „neutrales Kolloid" halten wir deshalb für unzweckmässig, weil ja auch dieser Anteil wie Mc Bain[1]) selbst experimentell gefunden hat, im elektrischen Felde eine Wanderung aufweist.

Wir möchten schliesslich bemerken, dass die Kombination von Messungsergebnissen des osmotischen Druckes mit solchen der Leitfähigkeit in konzentrierten Seifenlösungen nicht ganz unbedenklich ist, da in diesem Konzentrationsbereich die Abweichungen gegenüber der klassischen Theorie schon bei gewöhnlichen Elektrolyten über die Fehlergrenze merklich hinausgehen.

Zusammenfassung.

1. Die aus Leitfähigkeits- und Aktivitätsmessungen abgeleiteten Werte des Kolloidäquivalentes haben bisher keine über die Fehlergrenze hinausgehenden Abweichungen gezeigt.

2. Für die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der ionogenen Moleküle eines Kolloids wurde die Methode der konduktometrischen Fällungstitration eingeführt.

3. Die Substitutionsversuche durch Flockung und durch die konduktometrische Fällungstitration haben eindeutig ergeben, dass alle ionogenen Moleküle sich in einem reaktionszugänglichen Zustande befinden. Ihre verminderte Wirksamkeit für den Stromtransport und auf die EMK von Konzentrationsketten kann also durch die Annahme, dass sie in der „Mizelle" eingeschlossen sind, nicht erklärt werden.

4. Die konduktometrischen Titrationskurven von Kolloiden wurden diskutiert. Die Laugetitration von acidoiden Solen liefert den leitfähigkeitswirksamen Anteil der Gegenionen ($H^{\cdot}$), die Silbersulfattitration von positiven Solen die Konzentration der Gegenionen (Cl'). Der Unterschied wurde auf elektrostatischer Grundlage gedeutet.

5. Es wird auf die beträchtlichen Abweichungen der einerseits auf Grund des Stokesschen Gesetzes abgeleiteten und andererseits aus der physikalisch-chemischen Analyse auf Grund der ultramikroskopischen Teilchenzählung ermittelten Werte für die Ladungszahl der Kolloidionen hingewiesen.

[1]) J. W. Mc Bain und R. C. Bowden, Trans. Chem. Soc. **123**, 2417 (1923).

Wien, Universitätslaboratorium für physikalisch-chemische Biologie.

Diffusionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel.

Von

G. E. Muchin und G. P. Faermann.

(Eingegangen am 28. 12. 25.)

Die Mehrzahl der Diffusionsgeschwindigkeitsmessungen sind der Hydrodiffusion gewidmet, speziell der Hydrodiffusion von Salzen. Bei diesen erschwert die elektrolytische Dissoziation die Anwendung der Formel von Einstein[1]. Hauptsächlich zur Prüfung dieser Formel wurden Diffusionsgeschwindigkeitsmessungen von organischen Stoffen in organischen Lösungsmitteln gemacht. Solcher Art sind Arbeiten von L. W. Oeholm[2], A. A. Svedberg[3], E. Dummer[4], E. Cohen und H. B. Bruins[5].

Als Resultat dieser Arbeiten wurde festgestellt, dass das Stokes-Einsteinsche Gesetz für den Fall von Moleküldiffusion in Flüssigkeit nicht anwendbar ist. Das war zu erwarten, da Einstein, von der Vorstellung einer idealen Lösung ausgehend, nur die Volumenfunktion des Lösungsmittels berücksichtigt und den „Diffusionswiderstand" f in seiner Formel $D = \frac{RT}{Nf}$ gleich $5\pi\varrho\eta$ setzt. Hierin ist ϱ der Radius der diffundierenden Moleküle, η die Viskosität des Lösungsmittels. In Wirklichkeit existiert immer zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, besonders in nicht zu verdünnten Lösungen, Wechselwirkung, die den Betrag von f, d. h. die Diffussionsgeschwindigkeit, ändern muss.

Zur Aufklärung der Art dieses Einflusses des Lösungsmittels haben wir Versuche über Diffusion organischer Stoffe verschiedener chemischer Natur in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Gemischen angestellt, auf Grund folgender Überlegungen. Wenn die Rolle des Lösungsmittels nur diejenige eines Mediums mit bestimmten physikalischen Eigenschaften wäre, das sich gegen den gelösten Stoff indifferent verhielt, so würde auf die Diffusionsgeschwindigkeit irgend eines Stoffes in verschie-

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 235 (1908).
[2] Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1650.
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 145 (1911).
[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 31 (1919).
[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 404 (1923).

denen Lösungsmitteln und deren Gemischen nur die Viskosität dieser Lösungsmittel und deren Gemische wirken, wobei die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante der Viskosität umgekehrt proportional sein müsste. Wenn diese Proportionalität nicht vorhanden ist, d. h. wenn das Lösungsmittel nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch wirkt, so werden wir bei Variation der Zusammensetzung eines binären Gemisches eher die Art dieses Einflusses aufklären, als beim Gebrauch verschiedener reiner Lösungsmittel.

Als diffundierende Stoffe nahmen wir Essigsäure und Anilin, als Lösungsmittel Alkohol, Benzol und Acetonitril.

Arbeitsmethodik.

Die ungenügenden technischen und materiellen Möglichkeiten unseres Laboratoriums verhinderten leider die Anwendung der von E. Cohen und H. R. Bruins[1]) ausgearbeiteten vorzüglichen Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. Die Bestimmungen wurden nach L. M. Oeholms[2]) Methode in etwas verändertem Apparat ausgeführt. Die Änderung bestand darin, dass die Öffnung im angeschliffenen Stopfen, die für den Durchgang der Luft bestimmt ist, die beim Einlassen der Lösung aus der Pipette verdrängt wird, durch ein in die Wand des Apparates in ihrem Oberteil eingeschmolzenes Röhrchen ersetzt wurde. Dieses Röhrchen war durch einen Gummischlauch mit der Waschflasche, die mit dem Lösungsmittel gefüllt war, verbunden. Auf diese Weise wurde die Verdampfung der leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel vermindert und die Feuchtigkeitsabsorption ausgeschlossen. Die Versuche wurden im Kellerraum vorgenommen, der genügend konstante Temperatur hatte. (Temperaturdifferenzen innerhalb von 2 Tagen waren nicht grösser als 0·5°.) Um Erschütterungen zu vermeiden, war der Halter, an dem der Apparat befestigt war, auf eine massive Unterlage gestellt und durch eiserne Stangen mit der Steinwand des Kellerraums verbunden. Die Arbeitsmethode entsprach genau der von Oeholm angewandten. Die Analyse der Schichten wurde bei den Versuchen mit Essigsäure durch Titration mit $Ba(OH)_2$ durchgeführt, bei den Versuchen mit Anilin jedoch refraktometrisch. Im letzten Falle wurde durch vorangehende Versuche die Änderungskurve des Brechungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration des Anilins in der Lösung festgestellt. Dann wurde die analytische Gleichung der Kurve festgestellt, die zur Umrechnung der Refrakto-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 349 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1905); **70**, 378 (1910).

metrierungsangaben diente. Die Brechungskoeffizienten wurden mit Pulferichs Refraktometer „Neues Modell“ mit Vorrichtung zur Verhinderung der Verdampfung bestimmt. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurde nach der Tabelle von Kavalki[1]) gemacht. Die Konstante ist $h^2 = \left(\frac{h_1}{2}\right)^2$; h_1, die dem Volumen der Pipette entsprechende Flüssigkeitsschichthöhe, wurde durch vorangehende Messungen mit Hilfe eines Komparators bestimmt.

Die Stoffe (von Kahlbaum) wurden vorher gereinigt und entwässert. Alkohol wurde mit CaO entwässert und über metallischem Natrium destilliert. Benzol wurde mit metallischem Natrium getrocknet und destilliert. Acetonitril wurde mit geschmolzener Potasche getrocknet und über Phosphorpentoxyd destilliert. Anilin wurde über $NaOH$ getrocknet und über Zinkstaub destilliert. Essigsäure wurde als Eisessig verwendet. In allen Fällen wurde die Destillation bei streng konstanter Temperatur durchgeführt. Mit einem vertikal gestellten Komparator wurde die Meniskushöhe des Quecksilbers bestimmt, das so in den Apparat gegossen war, dass seine Oberfläche sich kaum mit dem Kapillarende der Pipette berührte. Dann wurden allmählich Wasservolumina zugegossen, die dem Volumen der Pipette zwischen der oberen und unteren Marke entsprachen, und die Höhe der Wasserschichten wurde nach dem unteren Meniskus bestimmt. (Genauigkeit des Komparators = 0·002 cm.)

Die Resultate der Kalibration sind folgende:

Apparat A.

Schicht	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
I	1·421	1·438	1·466
II	1·539	1·540	1·540
III	1·540	1·538	1·542
IV	1·544	1·548	1·545

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, kann man den Apparat im von der Flüssigkeit eingenommenen Teil für zylindrisch halten. Die Abweichung in der ersten Schicht ist durch Ablesungen der Höhe des Quecksilbers nach dem oberen Meniskus erklärlich. In allen folgenden Berechnungen wurde die Höhe der Schicht gleich 1·540 cm, d. h.

[1]) Ann. d. Physik **59**, 637 (1896).

$h^2 =$ **0.5929** gerechnet. Das Volumen der Messkolben zum Auslassen der Schichten entsprach genau dem Volumen der Pipette, 10·87 cm³ zwischen beiden Marken.

Apparat B.

Schicht	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
I	1·230	1·322	1·206
II	1·360	1·312	1·320
III	1·314	1·312	1·304
IV	1·324	1·324	1·330

Mittlere Schichthöhe = 1·320 cm, h^2 = **0.4356**; Volumen der Pipette — 9·99 cm³.

Zur Prüfung, ob die mit unserem Apparat gefundenen Angaben denen von Oeholm u. a. entsprechen, wurden Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von $^1/_1$ norm. Essigsäure in Wasser angestellt. I. Versuch D bei 14° — 0·78, II. Versuch — 0·813, III. Versuch 0·76.

Die Abweichung liegt in den Fehlergrenzen des Versuchs. Nach seiner Grösse stimmt der Wert mit dem Oeholms überein.

Diffusion der Essigsäure.

Die Essigsäurelösungen waren in allen Fällen normal. Die Einlassgeschwindigkeit der diffundierenden Lösung schwankte zwischen 10 und 15 Minuten. Auslass nach beendeter Diffusion 10—15 Minuten.

Apparat A. Konstante 0·5929. Apparat B. Konstante 0·4356. C Konzentration von CH_3COOH; S Konzentration auf 10·000 umgerechnet; $X = \frac{h^2}{Dt}$; Z Zeit in Tagen; D Konstante.

Versuche in C_2H_5OH.

Versuch I. Apparat A. Versuchsdauer $(Z) = 1·97$. $t = 15·3°$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·2139	6186	0·5277	0·570
II	0·1067	3087	0·5290	0·569
III	0·0225	650	0·5377	0·560
IV	0·0027	79	0·5130	0·587
				0·571

Versuch II. Apparat B. $Z = 1{\cdot}96$. $t = 15{\cdot}3^o$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·1882	5825	0·4291	0·517
II	0·1012	3133	0·4577	0·485
III	0·0274	849	0·4548	0·488
IV	0·0062	193	0·3582	0·619
				0·527

Versuche in C_6H_6.

Versuch I. Apparat A. $Z = 1{\cdot}03$. $t = 15{\cdot}0^o$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·4027	5675	0·3942	1·467
II	0·2208	3113	0·4628	1·244
III	0·0672	947	0·4050	1·421
IV	0·0188	259	0·3357	1·819
				1·487

Versuch II. Apparat B. $Z = 1{\cdot}85$. $t = 15{\cdot}0^o$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·2750	4118	0·1603	1.469
II	0·2040	3055	0·1463	1·609
III	0·1183	1771	0·1697	1·388
IV	0·0705	1056	0·1533	1·536
				1·500

Versuche in 50% Gemisch C_2H_5OH und C_6H_6.

Versuch I. Apparat A. $Z = 1{\cdot}37$. $t = 15{\cdot}3^o$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·4493	6245	0·5467	0·794
II	0·2120	3015	0·5545	0·783
III	0·0439	611	0·5745	0·755
IV	0·0092	128	0·4400	0·986
				0·829

Versuch II. Apparat A. $Z = 1{\cdot}34$. $t = 15{\cdot}5^o$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·4518	6379	0·5916	0·748
II	0·2106	2973	0·5927	0·746
III	0·0381	538	0·5813	0·761
IV	0·0078	111	0·4611	0·959
				0·801

Versuche in CH_3CN.

Versuch I. Apparat A. $Z = 1{\cdot}44$. $t = 15{\cdot}7^\circ$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·3202	4305	0·1823	2·261
II	0·2311	3104	0·1632	2·526
III	0·1279	1718	0·1811	2·271
IV	0·0651	874	0·1770	2·329
				2·347

Versuch II. Apparat A. $Z = 1{\cdot}57$. $t = 16{\cdot}25^\circ$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·3104	4192	0·1708	2·205
II	0·2249	3037	0·1411	2·669
III	0·1315	1777	0·1684	2·237
IV	0·0736	995	0·1601	2·353
				2·361

Versuche in 50% Gemisch C_2H_5OH und CH_3CN.

Versuch I. Apparat A. $Z = 1{\cdot}41$. $t = 17{\cdot}0^\circ$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·3863	5325	0·3244	1·295
II	0·2276	3138	0·4381	(0·959)?
III	0·0873	1204	0·3139	1·338
IV	0·0241	333	0·3009	1·397
				1·340

Versuch II. Apparat A. $Z = 1{\cdot}67$. $t = 17{\cdot}0^\circ$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·3591	4937	0·2615	1·361
II	0·2322	3192	0·2099	(1·695)?
III	0·1014	1394	0·2590	1·374
IV	0·0347	477	0·2532	1·406
				1·380

Versuch in 50% Gemisch C_6H_6 und CH_3CN.

Apparat A. $Z = 1{\cdot}535$. $t = 17{\cdot}0^\circ$.

Schicht	C	S	X	D
I	0·3305	4546	0·2098	1·841
II	0·2240	3082	0·1667	2·317
III	0·1170	1609	0·2056	1·878
IV	0·0555	764	0·1924	2·007
				2·011

Diffusion des Anilins.

Anilinlösungen $^1/_1$ norm. Dieselben Versuchsbedingungen wie mit Essigsäure.

Versuch in C_2H_5OH.
Apparat A. Z — 2·25. t = 18·5°.

Schicht	C	S	X	D
I	5·183	5546	0·3665	0·719
II	2·964	3172	0·3685	0·715
III	0·9746	1043	0·3677	0·718
IV	0·2201	235	0·3487	0·756
				0·727

Versuch in C_6H_6.
Apparat A. Z — 1·179. t = 18·5°.

Schicht	C	S	X	D
I	5·3294	5749	0·4103	1·226
II	2·8810	3108	0·4564	1·102
III	0·8996	970	0·3960	1·270
IV	0·1594	172	0·3957	1·271
				1·217

Versuche in CH_3CN.
Versuch I. Apparat A. Z — 1·458. t = 18·5°.

Schicht	C	S	X	D
I	3·954	4197	0·1713	2·374
II	2·825	2999	0·1309	(3·107)?
III	1·670	1772	0·1695	2·399
IV	0·972	991	0·1607	2·530
				2·352

Versuch II. Apparat A. Z — 1·57. t = 18·5°.

Schicht	C	S	X	D
I	3·809	4291	0·1811	2·085
II	2·513	2830	—	—
III	1·628	1834	0·1565	2·413
IV	0·926	1043	0·1568	2·408
				2·302

Viskositätsbestimmungen.

Die Viskositätsbestimmungen wurden in Ostwalds Viskosimeter gemacht, mit einer Vorrichtung zur Verhinderung des Feuchtigkeits-

zutritts. Die spez. Gewichte wurden in Ostwalds Pyknometer bestimmt. Die Arbeitsmethode war wie gewöhnlich.

Viskositäten.

CH_3CN. $t = 16{\cdot}1^{\circ}$. $\eta = 0{\cdot}0039082$.

50% Gemisch	t°	η
C_6H_6 und C_2H_5OH . . .	15·5	0·009967
CH_3CN und C_2H_5OH . .	16·9	0·006278
CH_3CN und C_6H_6 . . .	17·5	0·004575

Die Viskositäten von Benzol und Alkohol wurden nicht bestimmt, sondern aus Landolt-Bernsteins Tabellen (4. Aufl.) entnommen.

Die erhaltenen Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden.

Tabelle 1.

	Essigsäure		Anilin	
Lösungsmittel	$\eta \cdot 10^{-4}$	D	$\eta \cdot 10^{-4}$	D
C_2H_5OH . .	131·0	0·549	123·2	0·727
C_6H_6 . . .	70.4	1·493	67·0	1·217
CH_3CN . .	39·1	2·354	38·1	2·326

Tabelle 2.

Essigsäure.

Lösungsmittel 50% Gemisch	$\eta \cdot 10^{-4}$	Δ_η	D	Δ_D
C_2H_5OH und C_6H_6	99·7	— 0·3	0·815	— 25·3
C_2H_5OH und CH_3CN . . .	62·8	— 32·0	1·360	— 6·2
C_6H_6 und CH_3CN	45·75	— 12·5	2·011	+ 8·8

Δ_η und Δ_D Abweichungen in Prozente vom additiven Wert.

Was die erste und zweite Tabelle betrifft, so beobachtet man, obgleich die Zunahme der Diffusionskonstante parallel mit der Viskositätsabnahme geht, doch keine Proportionalität dieser Grössen, wie sie von Einsteins Gesetz verlangt wird. Mit anderen Worten, auch hier tritt der Einfluss der chemischen Natur des Lösungsmittels hervor.

Doch besonders deutlich wird dieser Einfluss im Fall der Diffusion in Lösungsmittelgemischen. Während die Viskosität des Gemisches von Alkohol und Benzol kaum von der Additivität abweicht, vermindert sich die Diffusionsgeschwindigkeit um 28·27%. Ein scharfes Minimum

der Viskosität im Gemisch von Alkohol und Acetonitril ruft nicht Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit hervor, wie man aus Einsteins Formel erwarten dürfte, sondern wird sogar von geringer Verminderung begleitet. Nur im Falle des Gemisches von Benzol und Acetonitril entspricht die Art der Abhängigkeit von Einsteins Formel. Doch wird auch hier keine strenge Proportionalität zwischen Viskosität und Diffusionskonstante beobachtet. Das Material, das uns bis jetzt zur Verfügung stand, genügt durchaus nicht, um zusammenfassende Folgerungen zu machen. Die fehlenden Daten hoffen wir zu erhalten, wenn wir die vorliegende Arbeit fortsetzen.

Zusammenfassung.

1. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Essigsäure und Anilin in Alkohol, Benzol, Acetonitril und Mischungen der genannten Lösungsmittel (50% nach Gewicht) wurden untersucht.

2. Sowohl im Falle eines reinen Lösungsmittels, als auch im Falle von Mischungen wurde zwischen Viskosität und Diffusionskonstante keine Proportionalität, wie es die Einsteinsche Formel verlangen würde, beobachtet.

3. Zur Aufklärung der Rolle des Lösungsmittels muss man ausser der Viskosität noch den durch chemische Natur und spezifische Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff hervorgerufenen Einfluss, sowohl im Sinne der Veränderung seines molekularen Zustands als auch im Sinne von Solvatbildung, mitrechnen.

4. Die Anwendung der Methode der Lösungsmittelgemische scheint bequem zur Aufklärung der Rolle des Lösungsmittels zu sein.

Charkow (Ukraine), Institut für angewandte Chemie. 1925.

Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht.

Von

Georg-Maria Schwab und **Erich Pietsch.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 26.)

In vorliegender Arbeit ist die thermische Spaltung von Methan geringen Druckes an einem glühenden Körper untersucht worden. Methan als mit 18·7 Cal. exotherme Verbindung wird nämlich bei hohen Temperaturen instabil und muss daher, z. B. an glühendem Platin, unter Kohlenstoffabscheidung zerfallen[1]. Im Gleichgewicht, d. h. im Kontakt mit festem Kohlenstoff, sind bei der tiefsten hier verwandten Temperatur (1373° abs.) unter Atmosphärendruck etwa 0·6% Methan vorhanden, bei den verwandten kleinen Drucken von etwa 10^{-4} Atm. nur noch etwa $^{1}/_{1000}$ Promille[2].

Nach Beschreibung der experimentellen Anordnungen sollen die ersten qualitativen Versuche beschrieben werden, die einen Ansatz für die Stossausbeute und deren einstweilige Berechnung ermöglichen, dann sollen quantitative Versuche gegeben werden, die die endgültige Bestimmung der Stossausbeute und der Aktivierungswärme gestatten. Theoretische Überlegungen über Folgerungen aus dem experimentell gefundenen Wert der Aktivierungswärme schliessen sich an.

Methode.

Methan von einem weiter unten näher angegebenen Reinheitsgrad wird unter einem Anfangsdruck von 4 bis $6 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* in einen auf Hochvakuum ($p < 10^{-4}$ mm *Hg*) gebrachten Glaskolben eingefüllt. Dann wird im Gasraum ein einseitig mit Erdalkalioxyd bedecktes Platinband[3] auf bestimmte Temperatur gebracht und der damit einsetzende

---

[1] Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1312 (1912).

[2] Eine neuere Zusammenstellung der thermodynamischen Verhältnisse findet sich bei B. Neumann und K. Jakob, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 557 (1924). Diese Arbeit diente auch zur Berechnung obiger Grössenordnung.

[3] Zwecks Vergleichbarkeit mit beabsichtigten, unter Elektronenemission ausgeführten Versuchen.

Ablauf der Reaktion manometrisch mit einem McLeod-Manometer in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

Apparatur.

Die Apparatur sollte gleichzeitig zur Untersuchung von elektrochemischen Gasreaktionen dienen und besass daher die dafür erforderliche Elektrodenanordnung, von der jedoch in den hier zu beschreibenden Versuchen nur das glühende Platinband (im folgenden auch als Kathode bezeichnet) benutzt wurde. Nach unseren im Laufe der Untersuchungen

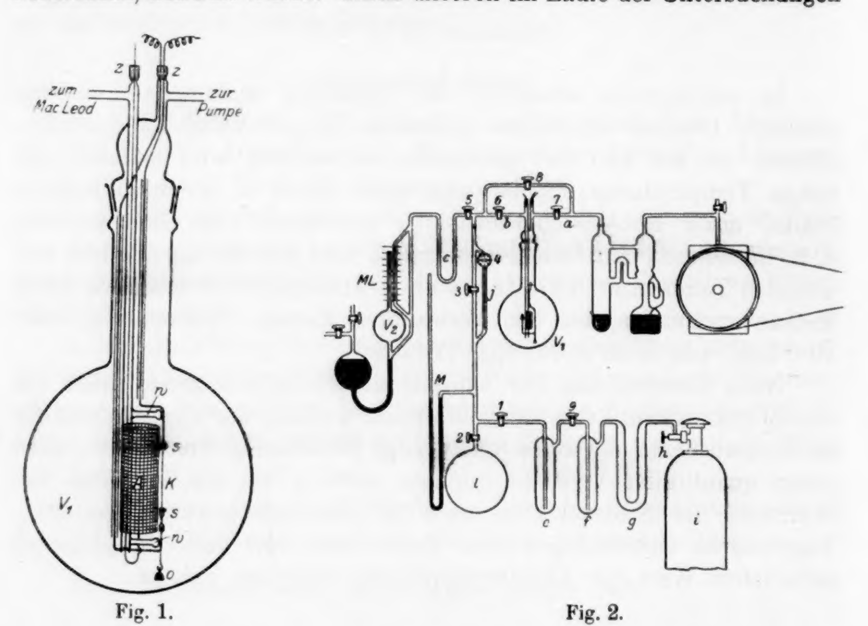


Fig. 1. Fig. 2.

über Absorptionserscheinungen in Entladungsröhren gemachten Erfahrungen wurden Kathode und Anode in einer kugelförmigen Röhre (Fig. 1) angeordnet ($V_1 = 1296$ cm³). Kathoden- und Anodenzuführungen z durch Glas wurden mit weissem Siegellack gedichtet. Innerhalb der Röhre verlaufen die Zuführungsdrähte (um sie vom Reaktionsraum möglichst fernzuhalten) grösstenteils in Glas. Der Anode A aus engmaschigem Platindrahtnetz steht die Kathode K in Form eines Platinbandes im Abstand von 1 bis 2 mm gegenüber. Die Zuführungen zur Kathode sind auf Glassockeln montiert, die thermische Ausdehnung des Platinbandes, das durch Klemmen s (zwei kleine Messingbacken, die durch eine Schraube zusammengehalten werden) festgehalten wird, wird durch

ein kleines Gewicht O kompensiert. Geheizt wird die Kathode durch auf niedere Spannung und hohe Stromstärke transformierten Wechselstrom. Ein Schliff gestattet, den Kolben für sich abzunehmen, und bietet so die Möglichkeit, die Kathoden nach Bedarf auszuwechseln bzw. die schon vorhandenen neu mit Oxyd zu präparieren (siehe weiter unten). Die Elektrodenröhre (Fig. 2) ist einerseits durch die Glasleitung a mit einem Volmerpumpenaggregat — das seinerseits gegen eine Ölkapselpumpe arbeitet — verbunden, andererseits durch die Glasleitung b über die Flüssigeluftfalle c — die gestattet, im Bedarfsfalle die Quecksilberdämpfe vom Reaktionsraum fernzuhalten — mit dem McLeod-Manometer ML verbunden. Dieses ist geeicht und erlaubt mit einer Genauigkeit von 0·5 bis 1% im verwandten Bereich Ablesung der jeweiligen Drucke in kleinen Zeitintervallen. (Es konnte im Bedarfsfalle bis auf Ablesungen im Intervall von $^1/_2$ Minute herabgegangen werden.) Gasvolumen im McLeod über dem Quecksilber: $V_2 = 129$ cm³. Eine Nebenschlussleitung mit Hahn 8 erlaubt unter Umgehung der Röhre V_1 die Apparatur zu pumpen. Über ein T-Stück führt ein Verbindungsrohr zu den Reservoiren für die Versuchsgase. Methan war in einem Ballon l abgeschlossen, der seinerseits über die Ausfriergefässe e, f, g und ein vakuumdichtes Reduzierventil h mit der Bombe i in Verbindung stand, in der Rohmethan komprimiert war. Wegen des grossen Druckgefälles zwischen Ballon und Versuchsrohr wurde zum Überfüllen der sehr geringen Gasmengen, die zu den Versuchen erforderlich waren, so gearbeitet, dass Gas bis zu einem Druck von 1 bis 2 cm aus dem Ballon l in das Rohrsystem zwischen den Hähnen 1, 2, 3 und 4 übergefüllt (Druckmessung durch das Manometer M) und erst von dort durch eine Drosselkapillare j und den Regulierhahn 4 in den eigentlich zum Versuch dienenden Teil der Apparatur $V_1 + V_2$ übergeleitet wurde.

Reinigung des Methans.

Das etwa 99%ige, uns von der Deutschen Petroleumgesellschaft freundlichst überlassene Methan wurde zunächst in g von den schwerstflüchtigen Verunreinigungen (merkliche Mengen Wasser) durch eine Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure befreit. Mehrfache fraktionierte Destillation des in flüssiger Luft kondensierten Gases in den Gefässen e und f führte schliesslich zu einer engen Mittelfraktion, die wohl sicher von leichtflüchtigen Verunreinigungen, wie Kohlenmonoxyd, Stickstoff und Sauerstoff, wie auch von schwereren Kohlenwasserstoffen sehr weitgehend frei ist.

Glühdraht.

Die meisten der im folgenden zu beschreibenden Versuche sind mit einer Oxydglühkathode[1]) gemacht worden. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von CaO und BaF_2 (10 : 1) mit Wasser zu einer breiigen Paste verrührt und vorsichtig auf die eine Seite des 10^{-3} cm starken Platinbandes aufgetragen, durch kurzes und schwaches Glühen des Platinbandes in Luft in oberflächlicher Schicht fixiert und im Vakuum stark geglüht. Dadurch gelang es, eine ziemlich homogene dünne Oxydschicht auf der Kathode zu erhalten. Es wurde stets für eine möglichst gleichmässige Verteilung des Oxydbelages Sorge getragen; denn seine ungleichmässige Anordnung führt zu ungleichmässiger Temperaturverteilung längs der Kathode, ihrer schnellen Abnutzung und Spratzen des Belages[2]). Ein quantitativer Einfluss solcher Inhomogenitäten auf die thermische Reaktion geht aus Versuchen hervor, in deren Verlauf ein Teil des Oxydbelages verspratzte. Sie lieferten eine viel zu kleine Geschwindigkeitskonstante und mussten infolgedessen von einer quantitativen Auswertung zurückgestellt werden. Deshalb wurde die Kathode stets dann, wenn sich einer der oben erwähnten Fehler bemerkbar machte, ausgewechselt. Die neuen Oxydkathoden geben erhebliche Gasmengen ab. Infolgedessen wurde die Versuchsröhre bei glühender Kathode stets solange an das Pumpenaggregat gelegt, bis keine Gasabgabe mehr erfolgte. Die Prüfung darauf geschah in der Weise, dass die Röhre eine Viertel- bis halbe Stunde bei glühender Kathode von der Pumpe abgesperrt blieb. Die Druckzunahme durfte in dieser Zeit nicht mehr als 10^{-3} mm Quecksilber betragen. Um dies zu erreichen, musste die Röhre bei neuen Kathoden 4 bis 6 Stunden gepumpt werden. Zwischen den einzelnen Versuchen wurde stets neuer Oxydbelag aufgetragen. Es wurde stets bei einer um etwa 50° bis 75° über der nachher gewünschten Versuchstemperatur liegenden Temperatur entgast.

Mittlere Gastemperatur und Temperatur des Glühdrahts.

Von der Glühkathode mit der Temperatur T_1 zu der Kolbenwand liegt ein Temperaturabfall. Unter der Voraussetzung stationären Wärmestroms, also eines unter vereinfachenden Annahmen linearen Tempe-

[1]) Näheres über Oxydkathoden siehe A. Wehnelt: Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 4, S. 86, Springer, Berlin 1925. — Über den Zweck des Oxydbelages bei diesen rein thermischen Versuchen siehe Fussnote 2 auf S. 189.

[2]) Siehe hierzu auch Frank Horton, Proc. Cambr. Soc. **16**, 89 (1912).

raturgefälles in der Kugel lässt sich für eine bestimmte Aussentemperatur T_2 eine mittlere Gastemperatur T_m errechnen. (Für T_2 konnte die Zimmertemperatur angesetzt werden. Die Verwendung eines Thermostaten für die Versuchsröhre erwies sich nicht als notwendig; Strömungen in der Zimmerluft wurden jedoch nach Möglichkeit ausgeschlossen.) Umgekehrt liess sich bei den Vorversuchen aus der Mitteltemperatur, die man aus dem den doppelten Anfangsdruck bei Zimmertemperatur (wegen $CH_4 = C + 2\,H_2$) überschreitenden Enddruck erhielt, die Drahttemperatur berechnen (siehe weiter unten).

Wir nehmen eine punktförmige Wärmequelle im Mittelpunkt einer nur durch Leitung Wärme transportierenden Kugel an. Für die Temperatur T_x einer Hohlkugel vom Radius x innerhalb der Kugel vom Radius r gilt: $T_x = T_1 - \frac{x}{r} \cdot (T_1 - T_2)$.

Das Volumen dieser Hohlkugel von der Dicke dx beträgt $dV = 4\,\pi x^2 dx$. Die Mitteltemperatur ist:

$$T_m = \frac{\int_{x=0}^{x=r} T_x dV}{\int_{x=0}^{x=r} dV}.$$

Einsetzen der obigen Werte für T_x und dV und Ausführung der Integrationen ergibt leicht:

$$T_m = \frac{1}{4} T_1 + \frac{3}{4} T_2. \tag{1}$$

Auswertung der Druckeinheit in Methanmengen.

Die Berechnung des Umsatzes setzt die Kenntnis einer Grösse β voraus, nämlich derjenigen Anzahl Kubikzentimeter Methan unter Normalbedingungen, die unter der Versuchstemperatur T_m in der Röhre V den Druck von einem Mikron (10^{-3} mm Hg) ausüben. Es sei:

$P_0 = 760$ mm $= 760000$ Mikron.
$T_0 = 273^\circ$ abs.
$V = V_1 + V_2 = 1425$ cm³.
$T_m =$ Mitteltemperatur[1]).

Dann ist:

$$\beta = \frac{V \cdot T_0}{P_0 \cdot T_m} = \frac{0{\cdot}512}{T_m}. \tag{2}$$

[1]) Für den Fehler des Einsetzens der Temperatur T_m auch für die schädlichen Räume (ML und Zuleitungen) und den entgegengerichteten Fehler des Einsetzens von Zimmertemperatur für T_2 des tatsächlich etwas erwärmten Kolbens wird gegenseitige Kompensation angenommen.

Qualitative Vorversuche.

Nachdem die Apparatur bis zu Hahn *1* und *2* auf Hochvakuum gepumpt worden und die Prüfung auf etwa noch freigemachte Gase negativ verlaufen ist, wird Röhre einschliesslich McLeod gegen die übrige Apparatur durch den Hahn *3* abgetrennt. Zwischen *1*, *2* und *3* wird ein Druck von 1 bis 2 cm Methan eingestellt, nunmehr V_1 und *ML* durch Hahn *7* vom Pumpenaggregat abgehängt, durch Regulierhahn *4* bei kalter Kathode etwa 2 bis $4 \cdot 10^{-2}$ mm Methan eingefüllt, Druckkonstanz beobachtet und dann die Kathode auf eine durch eine Marke am Heizwiderstand festgelegte — ihrem Absolutwert nach nicht näher bekannte — Temperatur gebracht. In regelmässigen Zeitintervallen werden die Druckzunahmen manometrisch verfolgt und der Versuch dann als beendigt betrachtet, wenn keine merklichen Druckzunahmen mehr erfolgen[1]). Die Versuche sind gut reproduzierbar und

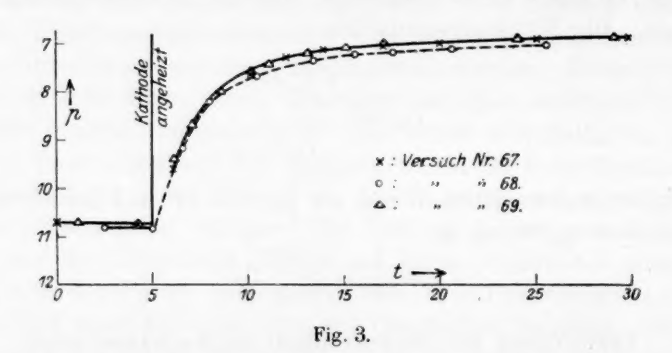


Fig. 3.

zeigen den in Fig. 3 wiedergegebenen Typus. Versuch 67 und 69 haben den gleichen Ausgangsdruck, Versuch 68, der etwas tiefer liegt, setzt entsprechend bei einem etwas niedrigeren Ausgangsdruck ein. Mit Hilfe eines Nomogramms werden die in willkürlichem Mass abgelesenen Drucke auf Millimeter *Hg* umgewertet, die Quotienten $\frac{dp}{dt}$ aus Differenzenquotienten gebildet und, da die Enddrucke nicht streng gleich sind, vorläufig gegen $\frac{p}{p_E}$, d. h. gleiche Bruchteile des Enddruckes, aufgetragen. Es ergeben sich gerade Linien, d. h. der Verlauf ist s t r e n g m o n o m o l e k u l a r. Er sei durch Fig. 4 wiedergegeben.

---

1) Nach Erreichen dieses Zustandes bewirkte auch eine Glimmentladung im Gas keine Drucksteigerung mehr.

Der monomolekulare Verlauf der Umsetzung deutet darauf hin, dass die freien Methanmoleküle nur bei Stoss auf den Glühdraht, nicht aber bei Zusammenstössen miteinander zerfallen. Wir berechnen daher einerseits die Zahl der in der Zeiteinheit die Oberfläche des Glühdrahts treffenden Molekeln, andererseits aus der Druckänderung und β den Umsatz und erhalten durch Division den Teil der Stösse auf den Draht, der erfolgreich im Sinne einer Methanspaltung verläuft. Die erstere Berechnung schliesst sich eng an Langmuirs[1]) Untersuchung über die Oxydation von Wolfram in Sauerstoff an, mit dem Unterschied, dass dort wegen des Knudsen-Effekts die Gastemperatur gleich der Zimmertemperatur, bei uns bei höheren Drucken gleich der Drahttemperatur ist, wenigstens für die Molekeln in der Nachbarschaft des Drahtes.

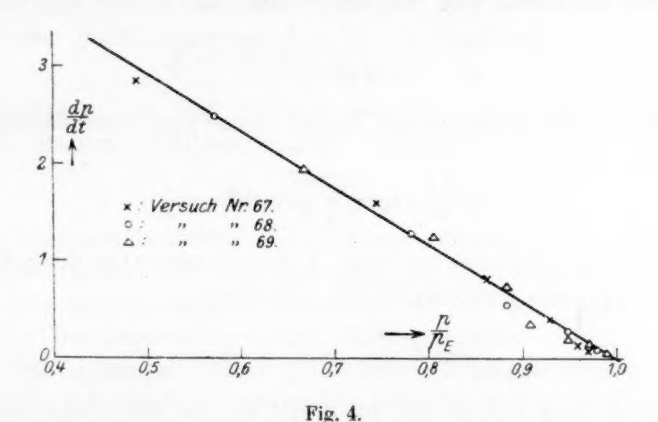


Fig. 4.

Bezeichnet P den Partialdruck des Methans und M sein Molekulargewicht, so wird bekanntlich (siehe Langmuir, loc. cit.) die Masse der pro Sekunde auf 1 cm² Wandung auftreffenden Molekeln gegeben durch:

$$m = P\sqrt{\frac{M}{RT}}\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,. \tag{3}$$

Setzt man: $R = 83{\cdot}2 \cdot 10^6$ Erg/Grad, $M = 16$, $T =$ Drahttemperatur und drückt P in Dynen/cm² aus, so ist:

$$m = \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot 0{\cdot}175 \cdot 10^{-3}. \tag{4}$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 105 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 498 (1914); Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915); siehe auch Knudsen, Ann. d. Physik **28**, 999 (1909).

Für P in Mikron ergibt sich:

$$m = \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot 234 \cdot 10^{-6}. \tag{4a}$$

Es sei weiter: u' = Gesamtmenge Methan in Gramm, t = Zeit in Sekunden, π' = Partialdruck des Methans in Mikron Hg, A = Oberfläche des Platinbandes, ε = thermische Stossausbeute, d. h. die Zahl aller erfolgreichen Stösse, dividiert durch die Gesamtzahl der Stösse im gleichen Zeitabschnitt. Es ist:

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot m \cdot A.$$

Unter Benutzung von (4a) ergibt sich:

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{\pi'}{\sqrt{T}} \cdot 234 \cdot 10^{-6} \cdot A,$$

oder, wenn u die Gesamtmenge Methan in cm^3 von Normalbedingungen bedeutet:

$$\frac{du}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{0{\cdot}327}{\sqrt{T}} \cdot \pi' A. \tag{5}$$

Ferner sei: β definiert wie oben, K die gemessene Geschwindigkeitskonstante pro cm^2 Katalysatorfläche. Dann ist:

$$\frac{du}{dt} = \beta \cdot \frac{d\pi'}{dt} = \beta \cdot K \cdot A \cdot \pi'. \tag{6}$$

Gleichsetzung von (5) und (6) ergibt für die thermische Stossausbeute in gemessenen Grössen:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot K\sqrt{T}}{0{\cdot}327}. \tag{7}$$

Unter Näherungsannahmen kann nun aus den orientierenden Versuchen 67, 68, 69 eine vorläufige Berechnung der thermischen Stossausbeute nach (7) durchgeführt werden. Zwischen dem jeweiligen Methandruck π', dem jeweils abgelesenen Druck p und dem Enddruck p_E besteht die aus der chemischen Bruttogleichung folgende Beziehung:

$$\pi' = p_E - p = p_E\left(1 - \frac{p}{p_E}\right).$$

Nun ist:

$$\frac{d\pi'}{dt} = -\frac{dp}{dt} = k \cdot \pi' = k'\left(1 - \frac{p}{p_E}\right),$$

wobei $k' = kp_E$.

Aus Fig. 4 folgt:

$$k' = 56\text{·}6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm } Hg}{\text{min.}} = 0\text{·}944 \frac{\text{Mikron}}{\text{sec.}}.$$

Unter Benutzung von $p_E = 174\text{·}2$ Mikron wird $k = \frac{k'}{p_E} = 0\text{·}00542$ sec^{-1}. Dieses k ist gleich dem $K \cdot A$ in (6).

Aus der Gesamtdruckzunahme und einer äusseren Temperatur von $T_2 = 290°$ abs. wird für T_m etwa 550° erhalten, was für T_1, die Drahttemperatur, nach der oben gegebenen Formel (1) zu dem Wert von etwa 1200° C führt, einem, wie sich später zeigen wird, plausiblen Wert, der die annähernde Richtigkeit dieser indirekten Temperaturschätzung erweist. Mit einem einstweilig geschätzten Apparatvolumen von 1500 cm³ kommt man mit $T_m = 550°$ zu $\beta = 0\text{·}00093$ cm³. Setzt man ferner schätzungsweise $A = 2\,b \cdot l = 0\text{·}72$ cm², so ergibt sich:

$$\varepsilon = \mathbf{0\text{·}000082}$$ [1]).

Das heisst also: Bei 1200° C unterliegt etwa jede 10^4te Methanmolekel, die den Glühdraht erreicht, der Spaltung.

Quantitative Hauptversuche.

Die Reproduzierbarkeit und Widerspruchslosigkeit der erhaltenen Ergebnisse liessen uns vermuten, dass wir auf dem richtigen Wege seien. Wir gingen nunmehr dazu über, die Versuche quantitativ auszubauen. Das geschah in wesentlich drei Punkten:

1. Das Apparaturvolumen wurde durch Druckmessungen bei Kommunikation mit einem ausgewogenen Volumen geeicht und zu $V = V_1 + V_2 = 1425$ cm³ gefunden.

2. Die Kathodengrösse wurde quantitativ bestimmt: Die Breite wurde mikroskopisch vor dem Versuch festgestellt, wobei auf möglichste Parallelität der Längskanten geachtet wurde, die Längenbestimmung erfolgte kathetometrisch während des Glühens.

3. Die Kathodentemperatur wurde mit Hilfe eines Holborn-Kurlbaum-Pyrometers festgestellt, das in konstanter Entfernung senkrecht zu der blanken Platinoberfläche der Rückseite des glühenden Bandes aufgestellt war. Mit Hilfe eines zweiten Schiebewiderstandes im Heizungsprimärkreis gelang es, eine Feinregulierung derart zu erreichen, dass gute Temperaturkonstanz während eines Versuches eingehalten werden konnte. Geeicht wurde das Pyrometer für den Schmelzpunkt von Silber (961° C), Kupfer (1084° C) und Nickel (1452° C). Ein Diagramm

[1]) Die quantitativen Ergebnisse zeigen, dass dieser Wert tatsächlich zu einer nur wenig tieferen Temperatur gehört.

Für P in Mikron ergibt sich:

$$m = \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot 234 \cdot 10^{-6}. \tag{4a}$$

Es sei weiter: u' = Gesamtmenge Methan in Gramm, t = Zeit in Sekunden, π' = Partialdruck des Methans in Mikron Hg, A = Oberfläche des Platinbandes, ε = thermische Stossausbeute, d. h. die Zahl aller erfolgreichen Stösse, dividiert durch die Gesamtzahl der Stösse im gleichen Zeitabschnitt. Es ist:

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot m \cdot A.$$

Unter Benutzung von (4a) ergibt sich:

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{\pi'}{\sqrt{T}} \cdot 234 \cdot 10^{-6} \cdot A,$$

oder, wenn u die Gesamtmenge Methan in cm^3 von Normalbedingungen bedeutet:

$$\frac{du}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{0{\cdot}327}{\sqrt{T}} \cdot \pi' A. \tag{5}$$

Ferner sei: β definiert wie oben, K die gemessene Geschwindigkeitskonstante pro cm^2 Katalysatorfläche. Dann ist:

$$\frac{du}{dt} = \beta \cdot \frac{d\pi'}{dt} = \beta \cdot K \cdot A \cdot \pi'. \tag{6}$$

Gleichsetzung von (5) und (6) ergibt für die thermische Stossausbeute in gemessenen Grössen:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot K \sqrt{T}}{0{\cdot}327}. \tag{7}$$

Unter Näherungsannahmen kann nun aus den orientierenden Versuchen 67, 68, 69 eine vorläufige Berechnung der thermischen Stossausbeute nach (7) durchgeführt werden. Zwischen dem jeweiligen Methandruck π', dem jeweils abgelesenen Druck p und dem Enddruck p_E besteht die aus der chemischen Bruttogleichung folgende Beziehung:

$$\pi' = p_E - p = p_E \left(1 - \frac{p}{p_E}\right).$$

Nun ist:

$$\frac{d\pi'}{dt} = -\frac{dp}{dt} = k \cdot \pi' = k' \left(1 - \frac{p}{p_E}\right),$$

wobei $k' = k p_E$.

Aus Fig. 4 folgt:

$$k' = 56{\cdot}6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm } Hg}{\text{min.}} = 0{\cdot}944 \frac{\text{Mikron}}{\text{sec.}}.$$

Unter Benutzung von $p_E = 174{\cdot}2$ Mikron wird $k = \frac{k'}{p_E} = 0{\cdot}00542 \text{ sec}^{-1}$. Dieses k ist gleich dem $K \cdot A$ in (6).

Aus der Gesamtdruckzunahme und einer äusseren Temperatur von $T_2 = 290^\circ$ abs. wird für T_m etwa 550° erhalten, was für T_1, die Drahttemperatur, nach der oben gegebenen Formel (1) zu dem Wert von etwa 1200° C führt, einem, wie sich später zeigen wird, plausiblen Wert, der die annähernde Richtigkeit dieser indirekten Temperaturschätzung erweist. Mit einem einstweilig geschätzten Apparatvolumen von 1500 cm³ kommt man mit $T_m = 550^\circ$ zu $\beta = 0{\cdot}00093 \text{ cm}^3$. Setzt man ferner schätzungsweise $A = 2\,b \cdot l = 0{\cdot}72 \text{ cm}^2$, so ergibt sich:

$$\boldsymbol{\varepsilon = 0{\cdot}000082}$$ [1]).

Das heisst also: Bei 1200° C unterliegt etwa jede 10^4te Methanmolekel, die den Glühdraht erreicht, der Spaltung.

Quantitative Hauptversuche.

Die Reproduzierbarkeit und Widerspruchslosigkeit der erhaltenen Ergebnisse liessen uns vermuten, dass wir auf dem richtigen Wege seien. Wir gingen nunmehr dazu über, die Versuche quantitativ auszubauen. Das geschah in wesentlich drei Punkten:

1. Das Apparaturvolumen wurde durch Druckmessungen bei Kommunikation mit einem ausgewogenen Volumen geeicht und zu $V = V_1 + V_2 = 1425 \text{ cm}^3$ gefunden.

2. Die Kathodengrösse wurde quantitativ bestimmt: Die Breite wurde mikroskopisch vor dem Versuch festgestellt, wobei auf möglichste Parallelität der Längskanten geachtet wurde, die Längenbestimmung erfolgte kathetometrisch während des Glühens.

3. Die Kathodentemperatur wurde mit Hilfe eines Holborn-Kurlbaum-Pyrometers festgestellt, das in konstanter Entfernung senkrecht zu der blanken Platinoberfläche der Rückseite des glühenden Bandes aufgestellt war. Mit Hilfe eines zweiten Schiebewiderstandes im Heizungsprimärkreis gelang es, eine Feinregulierung derart zu erreichen, dass gute Temperaturkonstanz während eines Versuches eingehalten werden konnte. Geeicht wurde das Pyrometer für den Schmelzpunkt von Silber (961° C), Kupfer (1084° C) und Nickel (1452° C). Ein Diagramm

[1]) Die quantitativen Ergebnisse zeigen, dass dieser Wert tatsächlich zu einer nur wenig tieferen Temperatur gehört.

gestattete, die zu jeder Temperatur gehörige Stromstärke der Vergleichsbirne zu ermitteln. Die Genauigkeit dürfte ± 10° betragen, für die Differenzen jedoch einige Grade.

Die Versuche wurden nun bei Temperaturkonstanz ausgeführt. Besonders zu Anfang der Reaktion suchte die Temperatur stark abzufallen (infolge des erhöhten Wärmeleitvermögens des durch die Reaktion sich bildenden Wasserstoffs), so dass ständig nachreguliert werden musste.

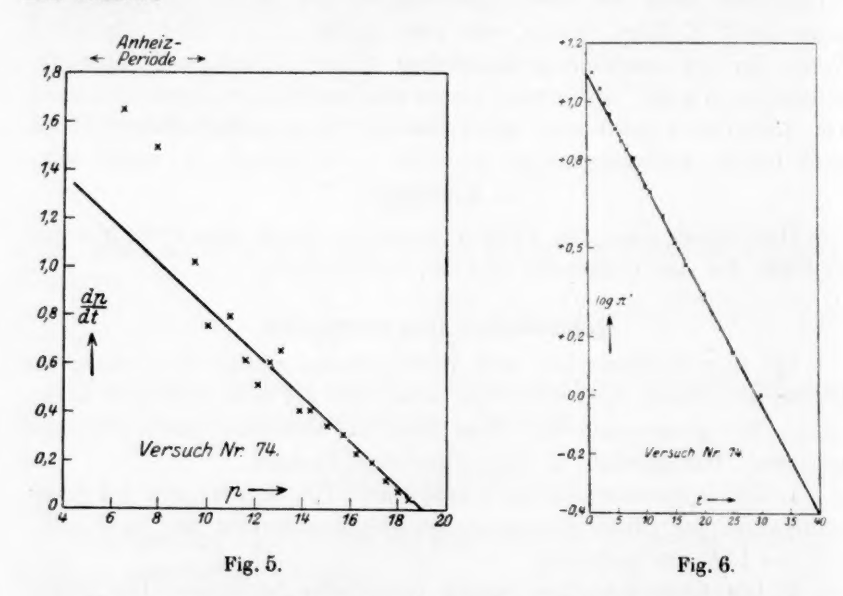


Fig. 5. Fig. 6.

Es wurden nun Versuche bei sechs verschiedenen im Intervall von 1100° bis 1200° C liegenden Temperaturen ausgeführt. Wie bei den qualitativen Versuchen (siehe oben) wurde wiederum $\frac{dp}{dt}$ gebildet, jedoch nun aus der Auftragung von $\frac{dp}{dt}$ gegen p ein Wert für den Enddruck p_E extrapoliert (siehe Fig. 5)[1]. Dann wurde $\log(p_E - p) = \log \pi'$ gegen t aufgetragen (siehe Fig. 6), aus der Neigung dieser Graden (k) die Konstante K sowie endlich aus diesen experimentellen Daten die Stossausbeute bestimmt. Der Gang einer Auswertung ist z. B. für Versuch 74 in den Fig. 5 und 6 sowie in Tabelle 1 durchgeführt.

[1]) In den ersten Punkten liegt die Wirkung der ansteigenden Mitteltemperatur. Infolgedessen sind die ersten Differentialquotienten scheinbar zu gross und dürfen zur Extrapolation des Enddruckes nicht herangezogen werden.

Tabelle 1.

t Minuten	$p \cdot 10^2$ mm	$10^2 \cdot \frac{dp}{dt}$	$\pi' \cdot 10^2 = (p_E - p) \cdot 10^2$	$2 + \log \pi'$
0	4·6	—	15·4	1·188
1	6·4	1·65	12·6	1·100
2	7·9	1·50	11·1	1·045
3	9·4	1·05	9·6	0·982
4	10·0	0·75	9·0	0·954
5	10·9	0·80	8·1	0·908
6	11·6	0·60	7·4	0·869
7	12·1	0·50	6·9	0·839
8	12·6	0·60	6·4	0·806
9	13·3	0·65	5·7	0·756
10	13·9	0·40	5·1	0·708
11	14·1	0·40	4·9	0·690
13	15·0	0·33	4·0	0·602
15	15·7	0·30	3·3	0·519
17	16·2	0·22	2·8	0·447
20	16·8	0·19	2·2	0·342
25	17·6	0·12	1·4	0·146
30	18·0	0·08	1·0	0·000
35	18·4	0·043	0·6	— 0·222
58	19·2	—	— 0·2	—

$p_E = 19·0$. (Graphisch extrapoliert aus Fig. 5.)

In analoger Weise sind die sämtlichen Versuche ausgewertet worden.

Die im folgenden verwandten Versuchsdaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Abhängigkeit des $\log \varepsilon$ von der Temperatur wurde, des Anschlusses an bestehende Theorien und der befriedigenden Wiedergabe der Versuche wegen, als lineare Funktion von $\frac{1}{T}$ nach der Gaussschen Methode der kleinsten Quadrate behandelt. Es ergibt sich so:

$$\log \varepsilon = 4·55 - \frac{12000}{T}. \tag{8}$$

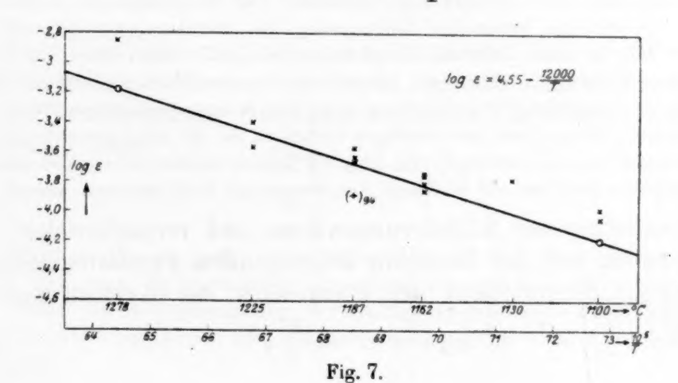


Fig. 7.

Tabelle 2.

Nr.	° C	T abs.	$\frac{1}{T}$	$\sqrt{T}$	T_w	Glühdraht	
						Breite b	Länge l
73	1130	1403	0·000713	37·48	571	0·192	1·80
74	1187	1460	0·000685	38·20	585	0·192	1·80
75	1187	1460	0·000685	38·20	585	0·192	1·80
76	1278	1551	0·000644	39·40	608	0·166	1·90
78	1162	1435	0·000697	37·88	579	0·245	1·85
79	1162	1435	0·000697	37·88	579	0·245	1·85
85	1187	1460	0·000685	38·20	585	0·245	2·08
86	1100	1373	0·000728	37·00	564	0·245	1·76
87	1100	1373	0·000728	37·00	564	0·245	1·76
89	1162	1435	0·000697	37·88	579	0·245	1·76
90	1162	1435	0·000697	37·88	579	0·245	2·00
92	1225	1498	0·0006675	38·70	595	0·245	2·00
93	1225	1498	0·0006675	38·70	595	0·245	2·00
94	1187	1460	0·000685	38·20	585	0·245	1·96

In Fig. 7 sind die Werte für $\log \varepsilon$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ graphisch aufgetragen und ihre Lage zu der gemittelten Graden (8) ersichtlich.

Materialeinfluss.

Um einen Einblick in den Einfluss des Katalysatormaterials zu gewinnen, wurden einige Versuche mit blankem Platin ausgeführt (als Beispiel ist Versuch 94 in Tabelle 2 und Fig. 7 aufgeführt). Bei diesen ergab sich eine viel kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als bei den mit oxydbedecktem Platin ausgeführten Messungen. Streng genommen haben wir es natürlich bei unseren Messungen mit einem Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeit zu tun, der sich aus der grossen an der oxydbedeckten Vorderseite und der kleineren an der blanken pyrometrierbaren Rückseite zusammensetzt (siehe auch weiter unten).

Von gewissem Einfluss auf den Ablauf der Reaktion scheint die Anwesenheit des Anodenzylinders sein zu können. Wurde nämlich an Stelle der bei den quantitativ ausgeführten Versuchen stets vorhandenen Platinanode eine Molybdänanode in Netzform angebracht, so trat eine wesentliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein: Bei 1100° C z. B. erforderte die Reaktion zu ihrem praktisch völligen Ablauf unter Verwendung einer Platinanode 90 Minuten, bei einer solchen aus *Mo* dagegen 230 Minuten. Auch das Gesetz der zeitlichen Druckänderung zeigte sich in unreproduzierbarer Weise entstellt. Auf eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens von *Mo* muss angesichts des geringen Versuchsmaterials verzichtet werden. Über den Einfluss des Molybdänanodenzylinders auf die elektrische Reaktion soll in diesem Zusammenhang nicht berichtet werden.

Berechnung der Aktivierungswärme und versuchsweise Berechnung der zur Reaktion beitragenden Freiheitsgrade.

Gleichung (8) entspricht der Form nach der Arrheniusschen Gleichung

$$\log \varepsilon = B' - \frac{A'}{T},$$

Tabelle 2.

In Min. u. $\log_{10}$ $k_1 = \frac{d \log \pi'}{dt}$	In Sek. u. log nat $10^3 K = \frac{10^3 k_1 \cdot 2.302}{2\,b\,l \cdot 60}$	$\beta \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^4 = \frac{10^4 \beta \cdot K \cdot \sqrt{T}}{0.327}$	$4 + \log \varepsilon$	$\log \varepsilon$
0.0282	1.560	8.97	1.63	0.212	−3.788
0.0374	2.095	8.75	2.14	0.3314	−3.669
0.0468	2.600	8.75	2.66	0.426	−3.574
0.0218	13.275	8.93	14.3	1.152	−2.848
0.0350	1.483	8.84	1.56	0.192	−3.808
0.0400	1.693	8.84	1.74	0.240	−3.760
0.0605	2.28	8.75	2.33	0.368	−3.632
0.0228_5	1.021_5	9.08	1.05	0.023	−3.977
0.0192_6	0.859	9.08	0.88	−0.054	−4.054
0.0305	1.36	8.84	1.395	0.144	−3.856
0.0417	1.635	8.84	1.678	0.224	−3.776
0.0614	2.615	8.60	2.66	0.426	−3.574
0.1005	3.938	8.60	4.01	0.603	−3.397
0.0322_5	1.293	8.75	1.318	0.120	−3.880

wobei $B' = 4.55$ und $A' = 12000$ ist. Man nimmt gewöhnlich an, dass eine Reaktion so oft eintritt, wie die Energie eines reaktionsfähigen Gebildes (Molekel bzw. Stosskomplex) einen für die Reaktion charakteristischen unteren Grenzwert, die Aktivierungswärme, überschreitet. Für monomolekulare Reaktionen erhält man so durch Integration des Gesetzes der Maxwellschen Verteilung auf die drei translatorischen Freiheitsgrade die Beziehung

$$k = z \cdot e^{-\frac{q}{RT}},$$

wo q die Aktivierungswärme, z die Stosszahl ist. Der Bruchteil erfolgreicher Stösse ist dann [1])

$$\frac{k}{z} = \varepsilon = e^{-\frac{q}{RT}}, \tag{9}$$

Diese Gleichung muss nun auch für unseren Fall der heterogenen Reaktion gelten, wenn wir annehmen, dass die Reaktionsenergie nur von der Translation der den Draht treffenden Gasmolekeln herrührt [2]). Wir finden leicht:

$$\frac{d \log \varepsilon}{d \frac{1}{T}} = -\frac{q}{4.57} \tag{9a}$$

[1]) Vgl. Dushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 397 (1921). Es ist unmessbar schnelle Einstellung des Verteilungsgleichgewichts hier und im folgenden vorausgesetzt.

[2]) Eine weitere Einschränkung der Reaktionsmöglichkeiten durch Quantenbedingungen [Franck und Born, Ann. d. Physik **76**, 225 (1925)] kommt am festen Körper in Wegfall.

und durch Vergleich mit dem Experiment (8):

$$q = 54\,800 \text{ cal.}$$

In der gleichen Weise wie Dushman (loc. cit.) versuchen wir nun hieraus die Stossausbeuten nach (9) zurückzuberechnen. Ein Vergleich mit (8) lehrt jedoch sofort, dass Experiment und Theorie sich im $\log \varepsilon$ um $B' = 4{\cdot}55$ unterscheiden, d. h. die so zurückberechneten ε fallen um $4\,^1/_2$ Zehnerpotenzen zu klein aus, die Reaktion verläuft rascher als zu erwarten.

Dieser einfachste Ansatz erschöpft also nicht die energetischen Möglichkeiten, die für die Methanspaltung in Betracht kommen. Es müssen aus diesem Grunde ausser den translatorischen Freiheitsgraden des Methans noch weitere Freiheitsgrade in Betracht gezogen werden.

Das soll in folgendem Ansatz geschehen, der die Freiheitsgrade der getroffenen Atome der festen Oberfläche — und zwar der Einfachheit halber drei mit Maxwellscher Energieverteilung — einführt[1]). Dies ist dadurch nahegelegt, dass der Umsatz nach den erhaltenen Resultaten tatsächlich nur an der Oberfläche und proportional mit dieser erfolgt.

Für die differentielle Wahrscheinlichkeit dafür, dass die kinetische Energie einer Methanmolekel zwischen Q und $Q + dQ$ liegt, liefert das Maxwellsche Gesetz:

$$\frac{dN_{CH_4}}{N_{0\,CH_4}} = \frac{1}{RT}\sqrt{\frac{4}{\pi RT}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \sqrt{Q}\, dQ \tag{10}$$

und analog für die differentielle Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Atom des Katalysators eine Energie zwischen $U - Q$ und $U - Q + dU$ besitzt:

$$\frac{dN_f}{N_{0f}} = \frac{1}{RT}\sqrt{\frac{4}{\pi RT}} \cdot e^{-\frac{U-Q}{RT}} \sqrt{U - Q}\, dU. \tag{11}$$

Die differentielle Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, dass das ganze stossende System eine Energie zwischen U und $U + dU$ besitzt, wobei eine Teilenergie zwischen Q und $Q + dQ$ auf die Methanmolekel entfällt, erhalten wir durch Multiplikation der Einzelwahrscheinlichkeiten (10) und (11):

$$\frac{dN_{CH_4} dN_f}{N_{0\,CH_4} N_{0f}} = \frac{4}{\pi R^3 T^3} e^{-\frac{U}{RT}} \sqrt{Q}\sqrt{U - Q}\, dU dQ. \tag{12}$$

---

[1]) Auch bei einer Verteilung diskreter Energiequanten dürfte dies der Wirklichkeit nahekommen, da die Aktivierungswärme bereits etwa dem 10^2-fachen des Quants der Eigenschwingung gewöhnlicher fester Körper entspricht.

Die differentielle Wahrscheinlichkeit einer Energie zwischen U und $U + dU$ des Stosssystems bei beliebigem Anteil der Methanmolekel ist dann gegeben durch Integration über Q von 0 bis U bei konstantem U:

$$\int\limits_{Q=0}^{Q=U} \frac{d N_{CH_4} d N_f}{N_{0CH_4} N_{0f}} = \frac{4}{\pi R^3 T^3} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} dU \cdot \int\limits_0^U \sqrt{Q}\sqrt{U-Q}\, dQ. \quad (13)$$

Die Integration von (13) ist durchführbar, indem man das Integral auf die Form bringt

$$\int\limits_0^1 y^\alpha (1-y)^\beta dy,$$

für welche die Lösung $\frac{\Gamma(\alpha+1)\,\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\alpha+\beta+2)}$ vorliegt[1].

Wir erhalten so:

$$\int\limits_{Q=0}^{Q=U} \frac{d N_{CH_4} d N_f}{N_{0CH_4} N_{0f}} = \frac{1}{2 R^3 T^3} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} U^2 dU. \quad (13\text{a})$$

Reaktionsfähig sind im Sinne der Aktivierungstheorie alle die Stosssysteme, deren Energie den Betrag $U = q$ überschreitet. Wir haben also zu bilden:

$$\varepsilon = \int\limits_{U=q}^{U=\infty} \int\limits_{Q=0}^{Q=U} \frac{d N_{CH_4} d N_f}{N_{0CH_4} N_{0f}} = \frac{1}{2 R^3 T^3} \int\limits_q^\infty e^{-\frac{U}{RT}} U^2 dU. \quad (14)$$

Der Gang der Integration, der etwas langwierig ist, sei hier nur dem Gedankengange nach wiedergegeben. Das Integral wird aufgespalten in das Integral von 0 bis ∞, vermindert um das Integral von 0 bis q. Für das erste ergibt sich eine Lösung aus

$$\int\limits_0^\infty y^\alpha e^{-y} dy = \Gamma(\alpha+1)\text{[2]},$$

das zweite Integral lässt sich durch partielle Integration zurückführen auf das in der Gaskinetik häufige:

$$\int y^3 e^{-y^2} dy = -\frac{1}{2} e^{-y^2} - \frac{y}{2} e^{-y^2}\text{[3]}.$$

(Die Aufspaltung ist notwendig, da Einsetzen der oberen Grenze ∞ in dieses Integral unbestimmte Werte ergibt.) Man erhält schliesslich:

[1] Siehe z. B. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 61.
[2] Siehe z. B. Madelung, loc. cit.
[3] Siehe z. B. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 26.

$$\varepsilon = \frac{1}{3} e^{-\frac{q}{RT}} \left[\left(\frac{q}{RT} + 1 \right)^2 + 1 \right]. \tag{14a}$$

Differentiation nach $\frac{1}{T}$ und Division durch ε liefert ferner leicht:

$$\frac{d \log \varepsilon}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{1}{a \frac{R}{q} + \frac{2 a R^2 T}{q^2} + \frac{2 a R^3 T^2}{q^3}}, \tag{15}$$

wo a der Modulus des dekadischen Logarithmensystems ist.

Zum Vergleich mit dem Experiment benutzen wir diese Gleichung an Stelle von Gleichung (11a) zur Berechnung der Aktivierungswärme q aus dem gefundenen

$$\frac{d \log \varepsilon}{d \frac{1}{T}} = -12000.$$

Wir erhalten (unter Vernachlässigung des letzten Gliedes im Nenner, das gegen die anderen um fünf Zehnerpotenzen verschwindet) z. B. für $T = 1460^\circ$:

$$\mathbf{q = 59900 \text{ cal.}}$$

Das ist nur unwesentlich mehr, als bei der ersten Berechnung, da bei jeder derartigen Gleichung stets das Glied $e^{-\frac{q}{RT}}$, bzw. im Logarithmus $-\frac{q}{R}$ den überwiegenden Teil des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit liefert[1]. Die Rückberechnung des ε aus (14a) ergibt nun z. B. für 1460°

$$\log \varepsilon_{1460} \text{ (ber.)} = 0{\cdot}225 - 7$$
$$\text{gegen } \log \varepsilon_{1460} \text{ (beob.)} = 0{\cdot}32 - 4.$$

Die Differenz ist also auf drei Zehnerpotenzen gegen vorher $4^1/_2$ durch Einführung der drei weiteren Freiheiten zurückgegangen.

Man könnte nun versucht sein, noch weitere Freiheitsgrade einzuführen, um die Übereinstimmung zu verbessern. Hierfür käme die Rotation der Methanmolekel in Frage. Für die drei rotatorischen Freiheitsgrade nehmen wir wieder Maxwellsche Energieverteilung an[1]) und erhalten für nunmehr neun Freiheitsgrade des Stosskomplexes durch eine ähnliche Überlegung und Rechnung wie oben:

$$\varepsilon = \frac{8}{105 R^4 T^4} \sqrt{\frac{4}{\pi R T}} \int_q^\infty e^{-\frac{U}{RT}} U^3 \sqrt{U} \, dU \tag{18}$$

[1]) Siehe z. B. Eucken, Grundriss der physik. Chemie, 2. Aufl., S. 335 f.

und nach Ausführung der Integration[1]) in ähnlicher Weise wie oben:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{q}{RT}} \left[\frac{16}{105}\left(\frac{q}{RT}\right)^7 + \frac{8}{15}\left(\frac{q}{RT}\right)^5 + \frac{4}{3}\left(\frac{q}{RT}\right)^3 + 2\left(\frac{q}{RT}\right)\right]. \quad (18a)$$

Wegen des jetzt noch geringeren Einflusses der Zahl der Freiheitsgrade auf den Wert der Aktivierungswärme (es würden wieder die Glieder $\frac{R^n \cdot T^{n-1}}{q^n}$ meistens verschwinden gegen $\frac{R}{q}$) verzichten wir auf die hier kompliziertere abermalige Berechnung der Aktivierungswärme und setzen zur Berechnung von ε wieder $q = \sim 60000$ und $T = 1460°$ und erhalten:

$$\log \varepsilon_{1460} \text{ (ber.)} = 0{\cdot}15 - 1,$$

also bereits viel zu viel. Die drei neuen Freiheiten haben, da sie sich mit sechs anderen kombinieren, einen viel grösseren Einfluss als die drei zuzweit eingeführten, die nur mit drei anderen kombinieren. Die rotatorischen Freiheiten aber nur teilweise zu berücksichtigen wäre unstatthaft, da die spezifische Wärme des Methans von

$$C_v = 5{\cdot}958 + 6\,\varphi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\,\varphi\left(\frac{2020}{T}\right)^{2)}$$

zeigt, dass die Rotation schon bei tieferen Temperaturen als den unseren voll ausgebildet ist.

Unterschreitungen der auf solchem Wege berechneten Reaktionsgeschwindigkeit liessen sich durch einen von eins verschiedenen Akkomodationskoeffizienten erklären. Das würde aber bedeuten, dass von den die Oberfläche treffenden Molekeln in unserem Falle nur jede tausendste mit ihr Energie austauscht, was besonders bei hohen Temperaturen unwahrscheinlich ist (vgl. Langmuirs Zahlen für Wasserstoff an Wolfram). Wir möchten daher lieber, unmessbar schnelle Einstellung der Gleichgewichtsverteilung der Geschwindigkeiten zunächst vorausgesetzt, aus den Messungen den Schluss ziehen, dass drei der vorher benutzten Freiheiten, sei es die Rotation der Gasmolekeln, sei es die Schwingung der die Oberfläche bildenden Teilchen, zur Reaktion nichts beitragen. Für die in diesem Falle die Berechnung um ebensoviel überschreitende Reaktionsgeschwindigkeit käme eine andere Erklärung in Frage, und zwar die sicher vorhandene mikroskopische und noch mehr die ultramikroskopische Rauheit der

---

[1]) Es ist für grosse a näherungsweise $\int_0^a e^{-y^2} dy = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ gesetzt worden.

[2]) B. Neumann und K. Jakob, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 557 (1924).

festen Oberfläche, die in der Rechnung als glatt behandelt wurde. Sie dürfte übrigens auch die überwiegende Beteiligung der erdalkalioxydbedeckten Seite des Glühdrahts erklären. Vor Abschluss weiterer Versuche auf breiterer Basis, die in Angriff genommen sind, sind dies alles natürlich Vermutungen, ausgenommen den Zahlenwert der Aktivierungswärme.

Bedeutung der gefundenen Aktivierungswärme.

Verstehen wir unter der Aktivierungswärme die Wärmemenge, die dem geschwindigkeitsbestimmend reagierenden System mindestens zugeführt werden muss, um den Primärvorgang der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auszulösen, so lässt ihr gefundener Wert bestimmte Folgerungen über die Natur dieses Primärvorganges zu. Betrachten wir alle Spaltstücke, in die Methan zerfallen kann, und benutzen wir für seine Bildungswärme aus Diamant und gasförmigem Wasserstoff den Wert von rund 19 Cal.[1]), für die Sublimationswärme festen Kohlenstoffs rund 150 Cal.[2]) und für die Dissoziationswärme des Wasserstoffs rund 80 Cal.[3]), so erhalten wir als mögliche Primärreaktionen (wenn wir eine quantenhafte Aktivierung ausscheiden, weil eine Anregung des Methans bei 2 bis 3 Volt nicht bekannt ist):

$$\text{I.}\quad CH_4 + 19\ \text{Cal.} = C\,(\text{Diamant}) + 2H_2,$$

$$\text{II.}\quad CH_4 + 169\ \text{,,} = C\,(\text{atomar}) + 2H_2,$$

$$\text{III.}\quad CH_4 + 179\ \text{,,} = C\,(\text{Diamant}) + 4H,$$

$$\text{IV.}\quad CH_4 + 329\ \text{,,} = C\,(\text{atomar}) + 4H.$$

Etwaige Spaltstücke CH_n, wo $0 < n < 4$, sind aus der Betrachtung herausgelassen, weil darüber keine Zahlenangaben zu machen sind; jedoch sind sie sicher zu stark endotherm. Man sieht, dass die gefundene Aktivierungswärme von 50000 bis 60000 cal. nicht ausreicht, um die Gasreaktionen II und IV einzuleiten, und auch dass die heterogene Reaktion III nicht stattfinden kann. Wir schliessen also, dass die Primärreaktion nach I verläuft. Ohne erheblichen Energieunterschied wird man dabei für C (Diamant) auch C (Graphit) oder, im allerersten Stadium vor Ausbildung der — übrigens nach dem Versuch nachweis-

---

1) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1492; Neumann und Jakob, loc. cit.

2) Fajans und Ryschkewitsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 70; Fajans, Ber. **55**, 2826.

3) Fajans, loc. cit.; Langmuir, Bonhoeffer u. a. Der genaue Wert würde, wenn bekannt, das Ergebnis qualitativ nicht ändern.

baren[1]) — Kohlenstoffbelegung, C (adsorbiert) setzen dürfen. Danach zerfällt die Methanmolekel nur dann, wenn ihr der Kohlenstoff durch die Unterlage entzogen wird und der Wasserstoff molekular entweichen kann. Dass der Wärmebedarf dieses Vorganges I soweit überschritten werden muss, kann vielleicht dahin gedeutet werden, dass die Methanmolekel stets gemeinsam mit einer im Sinne Langmuirs in der monomolekularen Adsorptionsschicht liegenden zweiten zerfällt.

Jedenfalls steht die Auffassung festen Kohlenstoffs als Primärprodukts in gutem Einklang mit der Tatsache, dass ein Zerfall von höherer als erster Ordnung, also homogener Zerfall ohne Katalysator, in unserem Temperaturbereich ganz zurücktritt, und mit neueren Anschauungen über Katalyse[2]), die deren Wesen darin erblicken, dass die Anwesenheit der neuen Phase neue Reaktionswege geringerer Aktivierungswärme und daher grösserer Geschwindigkeit eröffnet.

Die Untersuchung solcher Fragen mit ähnlichen Methoden wird fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur und Arbeitsweise beschrieben, mit der der heterogene Zerfall des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff an einem einseitig mit Erdalkalioxyden bedeckten glühenden Platinband bei Drucken von einigen Hundertstel Millimetern gemessen wird.

Vorversuche zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit streng proportional der ersten Potenz des Methanpartialdruckes ist.

Quantitative Versuche zeigen, dass die Stossausbeuten, die sich unter Annahme von Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse der Methanmoleküle auf den Glühdraht berechnen, durch die Arrheniussche Formel in ihrer Temperaturabhängigkeit darstellbar sind.

Die Aktivierungswärme der Reaktion wird aus dem Temperaturkoeffizienten der Stossausbeute zu 55000 bis 60000 cal. berechnet.

Es wird gezeigt, dass die Translationsenergie der Methanmolekeln zur Erklärung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten nicht ausreicht und daher die Translations- (Schwingungs-) Energie der getroffenen Atome des Glühdrahts oder die Rotationsenergie der Methanmolekel mit herangezogen. Die zugunsten der Beobachtung bestehen bleibende Diskrepanz wird auf die Rauheit der Oberfläche zurückgeführt.

---

[1]) Siehe auch Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1312 (1912), ferner G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Wash. **10**, 155 (1924), der aber seltsamerweise thermische Reaktion nur an blanker Kathode findet.

[2]) Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 143 (1921). Herzfeld, Eggert u. a.

Der Wert der Aktivierungswärme führt zu der Vorstellung, dass der Primärvorgang zu fester Kohle und molekularem Wasserstoff führt. Da das nur an festen Oberflächen möglich ist, wird hierin das Wesen der vorliegenden Katalyse und der Grund für das Zurücktreten der homogenen Reaktion in deren höherer Aktivierungswärme erblickt.

Dem Sauerstoffwerk Borsigwalde der Linde-Gesellschaft für Luftverflüssigung danken wir für die uns jederzeit bereitwilligst zur Verfügung gestellte flüssige Luft.

Dem Werk Nobelshof der Deutschen Petroleum-Gesellschaft, insonderheit Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld, danken wir für das uns freundlichst überlassene 99%ige Methan.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, in dessen Institut die Untersuchung ausgeführt wurde, sind wir für sein stets wohlwollendes Interesse an dem Fortgange unserer Arbeit zu ergebenem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
Dezember 1925.

Über die nicht-umkehrbaren endothermischen chemischen Prozesse.

Von

A. E. Arbusow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 26.)

Das Prinzip der maximalen Arbeit von Berthelot, oder das sogenannte „troisième principe“ der Thermodynamik bestätigt sich, worauf zuerst von Prof. W. Nernst hingewiesen ist, in seinem vollen Umfang nun bei der Temperatur des absoluten Nullpunkts, denn nur in diesem Punkte berühren sich die Kurven der Abhängigkeit des Wärmeeffekts einerseits und der Verwandtschaft anderseits von der Temperatur.

Indem wir, dem Gesagten gemäss, vom absoluten Nullpunkt aufwärts steigen, beobachten wir immer grössere und grössere Abweichungen von dem Prinzip der maximalen Arbeit. Bei hohen Experimentaltemperaturen und niedrigen Stoffzersetzungstemperaturen werden Reaktionen mit Wärmeverbrauch überhand nehmen.

Daraus erhellt, dass die Mehrzahl der von uns beobachteten und untersuchten chemischen Verwandlungen, da sie sich verhältnismässig wenig vom absoluten Nullpunkt entfernten[1]), der Regel der maximalen Arbeit folgen, und dass Fälle von endothermischen Reaktionen im allgemeinen selten sind.

Indessen besteht eine umfangreiche Gruppe von umkehrbaren chemischen Verwandlungen, wo das Prinzip der maximalen Arbeit sichtlich seine Unzulänglichkeit und Unbrauchbarkeit an den Tag legt.

Was die nicht-umkehrbaren endothermischen Prozesse betrifft, so ist ihr Vorhandensein, vom Gesichtspunkt der oben erwähnten Tatsachen betrachtet, kaum wahrscheinlich, ja eher unmöglich, und deshalb fordern die Fälle endothermischer Reaktionen, die sich praktisch in einer Richtung vollziehen, zweifellos möglichst allseitiges Studium.

Als eine derartige Reaktion erwies sich, unseren Untersuchungen nach, die nicht-umkehrbare Reaktion der Verseifung der Ketale (der

[1]) Ungefähr 300°, bei einer Skale von 0° bis 3000°, insofern noch chemische Verwandlungen möglich sind.

Acetale der Ketone), welche sich bei Gegenwart von Mineralsäuren als Katalysatoren mit ungeheuerem Wärmeverbrauch vollzieht.

Soweit uns Literaturangaben zur Verfügung standen, sind nirgends Fälle nicht-umkehrbarer endothermischer Reaktionen in homogenem Medium, wenigstens auf dem Gebiete organischer Verbindungen (zu welchen die von uns entdeckte und untersuchte Reaktion gehört), angeführt.

Im folgenden geben wir die Ergebnisse unserer langjährigen Arbeiten, betreffend die Untersuchung der endothermischen nicht-umkehrbaren Reaktion der Verseifung der Ketale bei Anwesenheit von Mineralsäuren als Katalysatoren.

Experimenteller Teil.

Die Acetale der Aldehyde werden durch Einwirkung von Alkoholen auf die Aldehyde bei Anwesenheit starker Mineralsäuren erhalten. Die Acetale der Ketone lassen sich nur auf kompliziertere Weise erhalten und stellen in jeder Beziehung interessantere Verbindungen dar, als die Acetale der Aldehyde. Die Acetale der Ketone werden aus den sogenannten Orthosäureäthern unter Einwirkung der Ketone auf dieselben erhalten. Die Reaktion der Bildung des einfachsten Acetals des Acetons lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$HC(OC_2H_5)_3 + (CH_3)_2CO = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + HC(OC_2H_5).$$

Diese Reaktion ist von Claisen[1]) ermittelt worden.

Unsere Untersuchungen haben den katalytischen Charakter der Reaktion festgestellt[2]).

In unserem Laboratorium ist von unseren Mitarbeitern (insbesondere von W. W. Ewlampiew) eine ganze Reihe von Ketalen hergestellt.

Da mehrere der von uns erhaltenen Verbindungen bis jetzt unbekannt geblieben sind, führen wir die wichtigsten physikalischen Konstanten derselben in der Tabelle 1 auf.

Die Acetale stellen Flüssigkeiten dar, in der Regel von angenehmem Geruch, die nicht in Wasser, sondern nur in Alkohol, Äther usw. löslich sind.

Die am meisten charakteristische Eigenschaft der Ketale bildet ihre verhältnismässige Stabilität schwachen Alkalien gegenüber. Umgekehrt werden durch schwache Säurelösungen die Ketale sehr rasch hydrolisiert.

Die Reaktion nimmt ihren Lauf nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + H_2O = (CH_3)_2CO + 2\,C_2H_5(OH).$$

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 1005 2931.

[2]) Berl. Ber. **40**, 3301; Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**, 637.

Tabelle 1.

Acetal des	Siede-punkt in Grad	Druck in mm	Spez. Gewicht bei 0° d_0^0	Spez. Gewicht bei 20° d_{20}^{20}	Ausbeute in % der Theorie	Reaktions-temp. auf 1/5 Grammol Anstieg in Grad
Acetons	46	60	—	—	<75	40—50
Methyläthylketons	59·2	43	0·8586	0·8416	56·8	16
Methylpropylketons	57·4	18·5	0·8574	0·8409	52·1	7·5
Methylisopropylketons	52·4	20	0·8627	0·8453	53·4	8
Methylbutylketons	78·7	23·5	0·8573	0·8414	22·1	8
Äthylpropylketons	74·8	18·5	0·8624	0·8470	25·4	5
Methylisobutylketons	72·4	18	0·8559	0·8396	10	8·2
Dipropylketons	76·5	12	0·8577	0·8422	7	4·5

Sie erscheint in mancher Hinsicht als eine ausserordentliche:

Zuvörderst haben wir es mit einer äusserst empfindlichen katalytischen Reaktion zu tun, welche der bekannten Curtius-Bredigschen Reaktion der Zersetzung von Diazoessigesters nur wenig nachsteht.

Bei unseren Versuchen der Verseifung der Ketale, welche wir gemeinschaftlich mit Assistent L. N. Parfentjew vornahmen, haben wir viel Mühe darauf verwandt, um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen das Wasser aufhört seine Wirkung auf die Ketale auszuüben.

Nur absolut reines Wasser, über Ätzalkali und Permanganat destilliert, übt keine merkliche Wirkung auf die Ketale aus. Die Laboratoriumsluft muss auch vollständig frei von allen Spuren von Säuren sein.

Die zweite charakteristische Eigentümlichkeit dieser Reaktion ist ihr stark ausgeprägter endothermischer Charakter. Weiter unten werden die Wärmemengen, auf Grammol bezogen, angeführt.

Die dritte Besonderheit der untersuchten Reaktion, vielleicht die interessanteste von allen, besteht darin, dass diese Reaktion, wenigstens praktisch, nicht umkehrbar ist.

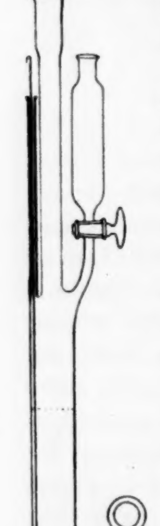
Alle die angeführten charakteristischen Eigenschaften der Reaktion der Verseifung der Ketale sind von uns mittels der kalorimetrischen Methode erforscht worden.

Zur Benutzung der kalorimetrischen Methode haben uns folgende Erwägungen veranlasst:

Erstens stellte es sich schon bei den elementarsten Versuchen in Reagenzröhren heraus, dass die Verseifung der Ketale von einem starken Wärmeverbrauch begleitet wird, dessen Grad mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln wünschenswert war.

Zweitens bietet die Reaktion ein geradezu ideales Beispiel für kalorimetrische Messungen dar.

Die erste und wichtigste Bedingung für exakte kalorimetrische Messungen ist eine gewisse Reinheit der, in Rede stehenden chemischen Reaktion, diese muss einer streng bestimmten Gleichung folgen, sie darf also nicht von irgendwelchen Nebenprozessen begleitet werden. In dieser Beziehung lässt die Verseifung der Ketale nichts zu wünschen übrig, obwohl sie sich zwischen recht komplizierten organischen Verbindungen vollzieht und zudem nicht den Charakter einer Ionenreaktion besitzt.


Fig. 1.

Ferner muss die auf kalorimetrischem Wege zu erforschende Reaktion mit einer bestimmten Geschwindigkeit erfolgen. In unserer Reaktion kann mittels Variierung der Quantitäten des Katalysators ein beliebiger Grad von Geschwindigkeit erzielt werden, von momentaner bis zu stundenlanger dauernden.

Zuletzt muss die auf kalorimetrischem Wege zu untersuchende Reaktion einen bedeutenden positiven oder negativen Wärmeeffekt besitzen. Auch diese Bedingung ist in der Tat erfüllt.

In Gemeinschaft mit L. N. Parfentjew und ebenfalls, jedoch in geringerem Masse, mit W. W. Ewlampiew wurden alle in der Tabelle 1 angeführten Acetale kalorimetrisch untersucht.

Der Versuch einer Bestimmung des Wärmeeffekts der Reaktion, sowie die Erforschung des Geschwindigkeitsgrads der Reaktion im Zusammenhang mit verschiedenen Bedingungen (Quantität das Katalysators, seine Natur, die Grösse der Radikale der Ketale usw.) wurde von uns in einer speziell dazu hergerichteten Glaskammer ausgeführt. Die Einrichtung der Kammer ist aus der beifolgenden Fig. 1 zu ersehen. Die Glaskammer ist mit einem Platinrührer versehen. Die Dimensionen der Kammer sind folgende: Durchmesser 2·1 cm, Höhe 13·5 cm, in das Wasser des Kalorimeters war die Kammer auf 7·5 cm versenkt. Der in der Kammer befindliche Rührer bewegte sich mittels eines Motors auf und ab mit einer Geschwindigkeit von 125 bis 130 Doppelbewegungen in 1 Minute[1]).

Die Kammer war in einem von innen versilberten Wasserkalori-

[1]) Die ausführliche Beschreibung der Kammer siehe Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 447.

meter aus poliertem Kupfer untergebracht. Das Kalorimeter befand sich in einem Berthelot-Gefäss mit doppelten Wänden.

Die Änderung der Temperatur innerhalb des Kalorimeters wurde mittels eines genauen, in fünfzigstel Grade geteilten Thermometers, von Baudin verfertigt (1902, 8), gemessen. Die Ablesung der Temperatur erfolgte mittels eines Visierrohrs, welches sich in einer Entfernung von ungefähr 1 m vom Kalorimeter befand, in der Regel jede Minute mit einer Genauigkeit von 0·002°.

Da die Acetale sich nicht mit Wasser vermischen, wurde die Reaktion in einem Medium von absolutem Alkohol vollzogen, dessen Quantität sowie sämtliche thermischen Effekte genau ausgerechnet wurden. Das eigentliche Experiment der Ermittlung des Wärmeeffekts der Reaktion wurde auf folgende Weise angestellt:

In die Kammer wurde mit einer Genauigkeit von 0·01 g $^1/_{30}$ Grammol Acetal eingewogen. In den Trichter der Kammer wurde ebenfalls mittels einer Pipette (mit Teilungen auf $^1/_{100}$ cm^3) Wasser abgewogen oder abgemessen, und zwar auch in einer Quantität von $^1/_{30}$ Grammol, öfters sogar mit einem Überschuss von etlichen Prozenten (2 bis 4 $^0/_0$); zugleich wurde in den Trichter eine Quantität Alkohol genau eingewogen, welche an Gewicht nur ein weniges die Quantität des Acetals übertraf.

Nachdem im Kalorimeter während der Arbeit sämtlicher Rührer sich ein gleichmässiger Anstieg oder Abfall der Temperatur eingestellt hatte, wurde der Hahn des Trichters geöffnet, die Flüssigkeiten vermischten sich und daraus wurde der Wärmeeffekt gemessen. Bei der endgültigen Ausrechnung des kalorischen Effekts wurden natürlich die nötigen Korrekturen vorgenommen.

Wir teilen hier das Versuchsprotokoll Nr. 1 (Tabelle 2) mit, aus dem zu ersehen ist, dass beim Einwirken von reinem Wasser auf das Acetal des Acetons keine Reaktion stattfindet.

Eingewogen 4·4 g Aceton-acetal, 5 g absoluter Alkohol, 0·62 g Wasser.

Aus dem Versuchsprotokoll ist zu ersehen, dass ein merklicher Wärmeeffekt nicht beobachtet wird und also keine Reaktion stattfindet.

Im weiteren wurde von uns die Wirkung verschiedener Mineralsäuren auf die Geschwindigkeit der Verseifung untersucht.

Die Mineralsäuren wurden in Konzentrationen von $^1/_{50}$ norm. oder $^1/_{100}$ norm. zubereitet.

Behufs Demonstrierung des kalorimetrischen Charakters derartiger Experimente führen wir das Protokoll des Versuchs Nr. 2 mit $^1/_{50}$ norm. Schwefelsäure an (Tabelle 3).

Angewendet wurden 4·4 g Acetal-aceton, 5 g absoluten Alkohols, 0·5 cm³ $^1/_{50}$ norm. Schwefelsäure und 0·12 cm³ Wasser.

Tabelle 2.
Versuch Nr. 1.

Nr. bei Abzählung über 1 Min.	Thermometerangaben	Veränderung t^0
1	3·979	
2	3·979	
3	3·980	$>$ 0·001
4	3·980	
5	3·980	
Hahn des Trichters geöffnet		
6	3·979	
7	3·979	
8	3·979	
9	3·979	
10	3·980	$>$ 0·001
11	3·980	
12	3·980	
13	3·980	$>$ 0·001
14	3·981	

Der beobachtete Wärmeeffekt ist — 0·198°, Berichtigung nach Regnault-Pfaundler — 0·009°, der faktische Abfall — 0·207°, Wasserwert des Systems $W = 907{\cdot}15$.

Im weiteren wurden eine Reihe Versuche angestellt, welche den Zusammenhang zwischen der Natur der verschiedenen Katalysatorensäuren und der Geschwindigkeit der Verseifung der Ketale aufklären sollte.

Wir haben Halogenwasserstoffsäuren von $^1/_{50}$ norm. untersucht und mit dem Versuch Nr. 2 verglichen.

Da aus den vorhergehenden Versuchen sich ergeben hat, dass die Halogenwasserstoffsäuren einen stärkeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, so wurde zur Reaktion nur 0·1 cm³ $^1/_{50}$ norm. *H-Hal* auf $^1/_{30}$ Grammol Acetal genommen.

Die Experimente wurden auf folgende Weise angestellt: Zur Reaktion wurden 4·4 g Acetonacetal, 5 g absoluten Alkohols, 0·1 cm³ $^1/_{50}$ norm. (HCl, HBr, HJ) und 0·52 g H_2O genommen.

Wir wollen nicht die Versuchsprotokolle anführen, aus denen ganz genau zu ersehen ist, dass unter gleichen Bedingungen die

Tabelle 3.
Versuch Nr. 2.

	Nr. der Abzählung	Angabe des Thermometers	Veränderung t^0
Vorperiode	1	5·636	
	2	5·637	0·001
	3	5·637	0
	4	5·638	0·001
	5	5·638	0
Hauptperiode	6	5·610	0·028
	7	5·580	0·030
	8	5·540	0·040
	9	5·510	0·030
	10	5·490	0·020
	11	5·460	0·030
	12	5·450	0·010
	13	5·445	0·005
	14	5·440	0·005
	15	5·440	0
	16	5·440	0
	17	5·440	0
	18	5·440	0
	19	5·440	0
	20	5·440	0
Nachperiode	21	5·441	0·001
	22	5·442	0·001
	23	5·443	0·001
	24	5·444	0·001

Wirkung der Schwefelsäure 1·8mal schwächer, als die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren ist.

Mittels ähnlicher Versuche wurde der Einfluss der Masse des Katalysators ermittelt (gleich der Konzentration bei schwacher Auflösung und bedeutendem Umfang des Systems), wobei es sich herausstellte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in genauem Verhältnis zu der Konzentration des Katalysators steht.

Es wurde auch der Einfluss der Natur, der Radikale der Ketale auf die Verseifungsgeschwindigkeit untersucht. Man nahm zur Reaktion $^1/_{30}$ Grammol von Acetalen [$CH_3C(OC_2H_5)_2CH_3$, $CH_3C(OC_2H_5)_2C_2H_5$, $CH_3C(OC_2H_5)_2C_4H_9$], 5 g Alkohol, 0·5 g $^1/_{100}$ norm. HCl und 0·12 g H_2O.

Die Ergebnisse der Experimente zeigen den bekannten Einfluss der Grösse des Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. bei Vergrösserung der Dimensionen der Radikale vermindert sich die Geschwindigkeit.

Beim Butylradikal vollzieht sich die Reaktion derart langsam, dass eine richtige kalorimetrische Bestimmung bei 0·5 g $^1/_{100}$ norm. unmöglich ist, die Reaktion dauert länger, als eine Stunde.

Schliesslich wurde mit äusserster Sorgfalt eine Reihe Versuche angestellt, mittelst deren der Einfluss des Halogens der Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit caeteris paribus ermittelt werden sollte. Leider erschwerten die Schwankungen der Temperatur des Versuchsraums, eine gleichmässige anfängliche Temperatur der kalorimetrischen Versuche zu erhalten.

Die Versuche wurden mit dem Acetal von Methyläthylketon angestellt. Zur Reaktion wurden 4·87 g $CH_3C(OC_2H_5)_2C_2H_5$ ($^1/_{30}$ Grammol), 5 g absoluten Alkohol, 0·5 cm³ $^1/_{100}$ norm. HCl (HBr, HJ) und 0·12 g H_2O genommen. Die Versuche, deren Protokolle weiter unten angeführt werden (Tabelle 4), erwiesen mit Bestimmtheit, dass die

Tabelle 4.

Versuchsprotokolle Nr. 12, 13, 14.

Abzählung über 0·5 Minuten	Versuchsprotokoll Nr. 12 *HCl*			Versuchsprotokoll Nr. 13 *HBr*			Versuchsprotokoll Nr. 14 *HJ*		
		Angabe des Thermometers	Veränderung *t*		Angabe des Thermometers	Veränderung *t*		Angabe des Thermometers	Veränderung *t*
1	Vorperiode	7·226	—	Vorperiode	6·060	—	Vorperiode	5·941	—
2		7·226	0		6·060	0		5·941	0
3		7·226	0		6·060	0		5·943	0·002
4		7·226	0		6·060	0		5·943	0
5	Hauptperiode	7·200	0·026	Hauptperiode	6·040	0·020	Hauptperiode	5·920	0·023
6		7·175	0·025		6·020	0·020		5·900	0·020
7		7·150	0·025		6·000	0·020		5·870	0·030
8		7·125	0·025		5·975	0·025		5·840	0·030
9		7·100	0·025		5·950	0·025		5·820	0·020
10		7·085	0·015		5·925	0·025		5·805	0·015
11		7·065	0·020		5·900	0·025		5·790	0·015
12		7·050	0·015		5·880	0·020		5·780	0·010
13		7·043	0·007		5·875	0·005		5·770	0·010
14		7·040	0·003		5·870	0·005		5·760	0·010
15		7·040	0		5·870	0		5·760	0
16		7·040	0		5·870	0		5·760	0
17		7·040	0		5·870	0			
18		7·040	0		5·870	0	Nachperiode	5·761	0·001
19		7·040	0					5·762	0·001
20		7·040	0	Nachperiode	5·872	0·002		5·763	0·001
					5·872	0		5·764	0·001
21	Nachperiode	7·041	0·001		5·876	0·004		5·765	0·001
22		7·042	0·001		5·878	0·002			
23		7·043	0·001						
24		7·044	0·001						
25		7·045	0·001						

Natur des Halogens keinen merklichen Einfluss ausübte, und daher lässt sich augenscheinlich die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren ausschliesslich auf die Konzentration der Wasserstoffionen zurückführen.

Aus den angeführten Protokollen lässt sich jedoch ersehen, dass für die verschiedenen Säuren der kalorimetrische Charakter gewisse Unterschiede aufweist.

Ferner wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, mittelst deren mit äusserster Sorgfalt der kalorische Reaktionseffekt der Verseifung des Acetonacetals mit Wasser und zwar unter Berücksichtigung aller Berichtigungen in bezug auf die Löslichkeit der erhaltenen Reaktionsprodukte sowie auf den Wärmeaustausch bestimmt wurde (Tabelle 5).

Der vollständige kalorische Effekt für die drei Versuche (ihre Katalysatoren sind HCl, HBr, HJ) drückt sich durch folgende Zahlen aus.

Der tatsächliche Abfall der t mit Korrektur in bezug auf Ausstrahlung entspricht bei allen drei Versuchen der Zahl 0·207°.

Tabelle 5.

Berichtigungen	Versuch Nr. 9 cal.	Versuch Nr. 10 cal.	Versuch Nr. 11 cal.
I. Bezüglich der Auflösung des Acetons in Alkohl	— 28·86	— 28·86	— 28·86
II. Bezüglich der Auflösung des Wassers in Alkohol (mit umgekehrten Zeichen) .	— 6·35	— 6·35	— 6·35
III. Bezüglich des Unterschieds der t im Trichter und in der kalorimetrischen Kammer	— 2·53	— 1·81	— 2·38
	— 37·74	— 37·02	— 37·59

Wasserwert 907·15 × — 0·207 = — 187·78 cal.

Mit Abzug aller Berichtigungen erhalten wir:

— 187·78	— 187·78	— 187·78
— 37·74	— 37·02	— 37·59
— 150·04	— 150·76	— 150·19

Mittelwert — 150·33 cal.

Diese Wärmemenge entspricht $^1/_{30}$ Grammol, also kommt auf die Molekel — 150·33 · 30 = — 4509·9 cal., oder in runden Zahlen erhalten wir — **4.51 Cal.**

Der thermische Effekt ist also sehr bedeutend.

Endlich wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, welche in genügendem Masse beweist, dass die Verseifung der Ketale bei Anwesenheit von Katalysatoren eine nicht umkehrbare Reaktion ist, wenigstens in dem Grade, in welchem wir für praktisch nicht umkehrbar die typischen exothermischen Reaktionen halten.

Vor allem ist schon aus dem oben Gesagten zu ersehen, dass bei unseren kalorimetrischen Messungen wir der Theorie gegenüber keinen Überschuss von Wasser zur Reaktion genommen haben (der äusserst geringe Überschuss von Wasser war für die Anfeuchtung der Wände des Trichters und der Kammer berechnet).

Sogar bei Versuchen mit einem gewissen Überschuss von Wasser wurde keine Veränderung des thermischen Effekts beobachtet. Das kalorimetrische Bild der Vermischung von Alkohol und Aceton, sowohl bei Gegenwart, als auch bei Abwesenheit von Säuren, war ein und dasselbe und war von ein und demselben thermischen Effekt begleitet.

Zu dem Gesagten kann noch hinzugefügt werden, dass bei Verseifung der Ketale nach Ablauf der Reaktion der Acetalgeruch völlig verschwindet und der Geruch von reinem Aceton und Alkohol sich einstellt; andererseits wird bei Vermischung von Alkohol und Aceton bei Gegenwart von Säuren keine Veränderung des Geruchs von Alkohol und Aceton beobachtet.

Alle die hier aufgeführten Eigentümlichkeiten der Verseifungsreaktion der Ketale erklärt zur Genüge, warum alle Versuche verschiedener Forscher, die Acetale der Ketone mittelst Einwirkung der Ketone auf Alkohol bei Anwesenheit von Säuren zu erhalten, d. h. durch ein Verfahren analog dem Mittel zur Erhaltung der Acetale von Aldehyden, erfolglos geblieben sind.

Für die Folgezeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, eine ganze Reihe von Versuchen anzustellen, die eine noch mehr detaillierte Erforschung unserer Reaktion bezwecken.

So scheint es uns z. B. unumgänglich notwendig, das kalorimetrische Bild der Ketalverseifung bei verschiedenen Anfangstemperaturen der Reaktion zum Zweck endgültiger Bestätigung unserer Schlussfolgerung betreffend die Nichtumkehrbarkeit der untersuchten Reaktion zu verfolgen.

Die infolge der unbefriedigenden Verhältnisse unserer Laboratorien [1]) bestehenden beträchtlichsten experimentellen Schwierigkeiten solcher Bestimmungen gestatten uns gegenwärtig nicht derartige Versuche anzustellen.

Ausserdem beschäftigen wir uns zur Zeit mit der Ausarbeitung von Methoden zur Beschaffung von Orthoameisenäther mit Methylradikalen zum Zweck besserer Ausbeute der Ester. Auf diesem Gebiet haben wir eine Reihe befriedigender Resultate erzielt.

Wir haben eine Reihe chemisch reiner Ketale mit Methoxylgruppen erhalten und die Untersuchung der Verseifungsreaktion unter Bedingungen analog den oben beschriebenen begonnen. Das kalorimetrische Gesamtbild sowohl als der thermische Reaktionseffekt unterscheidet sich im allgemeinen wenig von dem entsprechenden Bild mit Äthoxylgruppen.

Zum Schluss halten wir es für geeignet, eine Beschreibung des experimentellen Verfahrens zum Zweck der Demonstration in der Vorlesung zu geben, um sowohl das Gesamtbild als auch hauptsächlich den starken negativen kalorischen Effekt der Verseifungsreaktion der Ketale vorzuführen.

In ein unversilbertes Weinholdgefäss von 1·8 bis 2·1 cm innerem Durchmesser wird 8 bis 9 g Acetal gegossen, darauf schnell eine Mischung aus 1·2 bis 1·4 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Halogenwasserstoffsäure und eine gleiche Quantität Alkohol hinzugefügt, um eine homogene Lösung zu erzielen. Versuch t 10° bis 12° C. Der gesamte Inhalt des Reagenzrohrs wird durchgeschüttelt und dann in das Dewarrohr ein mit 0·8 g Wasser gefülltes Reagenzrohr aus dünnwandigem Glas hineingestellt. Nach 4 bis 5 Minuten friert das in dem inneren Reagenzrohr befindliche Wasser zu einem Eisstück. Um dieses Eisstück herauszunehmen, versenkten wir gewöhnlich vorläufig in das mit Wasser angefüllte Rohr ein Glasstäbchen mit einem am Ende spiralförmig gewundenen Platindrahtfaden. Beim Frieren des Wassers konnten wir nach dem Herausnehmen des Reagenzrohrs mit dem Eis aus dem Dewarrohr das Eisstückchen mit Leichtigkeit herausnehmen und es zur Demonstrierung vorlegen.

Ergebnisse.

1. Die Untersuchung der endothermischen Verseifungsreaktion der Ketale bietet ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse dar.

2. Die Reaktion ist nicht umkehrbar und ist endotherm. Die Wärmetönung beträgt für das Acetal des Acetons — 4·51 Cal. auf Grammol.

---

[1]) Kein Gas und Ungleichmässigkeit des elektrischen Stroms.

3. Die Verseifung der Ketale ist eine katalytische Reaktion, in ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen steht diese Reaktion der bekannten Curtius-Bredig-Reaktion wenig nach.

4. Die Verseifungsreaktion der Ketale kann zur Bestimmung der chemischen Aktivität der Säuren dienen.

Die durch die „Acetalmethode" erhaltenen Aktivitätsverhältnisse zwischen Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelsäure befinden sich in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. Thomsen und W. Ostwald.

5. Das Vorhandensein der nicht umkehrbaren endothermischen Reaktionen stellt einen völligen Widerspruch dem „Prinzip der maximalen Arbeit" von Berthelot gegenüber dar.

Kazan, Staatsuniversität, Laboratorium für organische Chemie.

1. Januar 1926.

Ge
sch
au
sic
me
un
ne
he
sic
Tr
di
(K
Ve
na
Da
zw
au
zw
di
le
si

Binäre Gemische.

Von

Gerhard C. Schmidt.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 2. 26.)

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1908 hat Dolezalek[1]) eine neue Theorie der binären Gemische aufgestellt. Nach derselben hat man drei Fälle zu unterscheiden:

1. Beide Flüssigkeiten besitzen nur einfache Moleküle und gehen auch keine Verbindung ein (ideale Gemische).

2. Beide Flüssigkeiten bestehen aus Einfachmolekülen, verbinden sich aber chemisch miteinander.

3. Die eine Flüssigkeit besteht aus Monomolekülen, die zweite ist mehr oder weniger polymerisiert und zerfällt beim Mischen.

Weitere Fälle, wie der, dass beide Flüssigkeiten polymerisiert sind und beim Mischen zerfallen oder ausserdem sich noch chemisch zu neuen Verbindungen miteinander vereinigen, lassen sich auf die vorhergehenden zurückführen. Entsprechend diesen drei Fällen verhalten sich die Flüssigkeiten in bezug auf den Dampfdruck verschieden. Trägt man auf der Abszissenachse den Molenbruch, auf der Ordinate die Dampfspannung auf, so erhält man im ersten Fall eine Gerade (Kurvenform A). Im zweiten Falle wird die Dampfdruckkurve, da die Verbindung einen geringeren Dampfdruck besitzt als die Bestandteile, nach unten konvex sein (Kurvenform B). Im dritten Falle muss die Dampfdruckkurve nach unten konkav verlaufen (Kurvenform C) und zwar aus folgendem Grunde. Wird nämlich eine Flüssigkeit, welche ausser einfachen auch mehrfache Moleküle enthält, durch Zusatz einer zweiten, monomolekularen verdünnt, so entstehen infolge der Verdünnung durch Zerfall der Doppelmoleküle einfache Moleküle. Die letzteren bewirken eine Erhöhung des Dampfdrucks, so dass die Tensionskurve stets oberhalb der Geraden verlaufen muss.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910).

Dolezalek und seine Schüler haben durch eine grosse Anzahl von experimentellen Arbeiten die Theorie zu stützen gesucht. Ich habe Stellung dagegen genommen[1]) und nachgewiesen, dass sie zu Unstimmigkeiten führt. Hiergegen haben sich die Herren O. Faust, H. Cassel und Alfred Schulze[2]) gewandt. In einer kurzen Erwiderung glaube ich die wichtigsten Einwände derselben zurückgewiesen zu haben[3]).

Meine beiden Abhandlungen erschienen in der Zeit der grössten Not, wo auf äusserste Kürze gedrängt wurde. Sie sind zu kurz geraten und haben daher den oben erwähnten Herren Anlass zu manchen Missverständnissen gegeben. Diese klarzustellen und die Dolezaleksche Theorie von den verschiedensten Seiten zu beleuchten, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Sie enthält ein umfangreiches experimentelles Material, das unabhängig von jeder Theorie Wert hat.

§ 2. Kritik der Dolezalekschen Theorie.

Es würde viel zu weit führen, wenn ich an alle Einzelheiten der Dolezalekschen Theorie und an die sich daran anschliessenden Arbeiten Kritik üben würde. Ich begnüge mich daher mit zwei speziellen Fällen und zwar zunächst der Kurvenform B; als Beispiel hierfür führt Dolezalek die binären Mischungen Aceton-Chloroform an.

Der Ausgangspunkt der Theorie bildet der Satz: Der Molenbruch eines in Lösung befindlichen Nichtelektrolyten ist dem über der Lösung herrschenden Partialdruck dieser Molekülgattung proportional.

Enthält das Gemisch pro Molekül der einen Flüssigkeit ν Moleküle der zweiten, und bezeichnen wir mit p die Partialtension der ersten, mit π die Partialtension der zweiten Flüssigkeit über dem Gemisch, so gelten die Gleichungen:

$$p = p_0 \left(\frac{1}{1+\nu}\right), \qquad \pi = \pi_0 \frac{\nu}{1+\nu},$$

worin p_0 und π_0 die Sättigungsdrucke der verflüssigten Monomoleküle der beiden Substanzen bedeuten, oder

$$p = p_0 (1 - x), \qquad \pi = \pi_0 x. \tag{1}$$

Beim Mischen von Aceton mit Chloroform erfolgt starke Erwärmung und Volumkontraktion. Damit ist nach Dolezalek das Auf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 71 (1921). Im folgenden als Abhandlung I bezeichnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 94, 104, 109 (1922).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 286 (1922). Im folgenden als Abhandlung II bezeichnet.

treten einer Verbindung wahrscheinlich gemacht. Auf Grund dieser Annahme ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante k

$$k = \frac{\frac{p_0}{p} - \nu - 1}{\frac{p}{p_0} + \nu - 1}, \tag{2}$$

Setzt man aus Messungen Wertpaare ν, p ein, so ergibt sich der Zahlenwert von k. Dann wird (2) nach p aufgelöst

$$p = p_0 \left\{ \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \right\}, \tag{3}$$

wo zur Abkürzung

$$\alpha = \nu - 1 + \frac{1}{k}(\nu + 1) \tag{4}$$

gesetzt ist.

Analog wird für den Partialdruck des zweiten Stoffs gefunden

$$\pi = \pi_0 \left\{ \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2} \right\}. \tag{5}$$

Hier ist

$$\alpha' = \frac{1}{\nu} \left\{ 1 - \nu + \frac{1}{k}(\nu + 1) \right\}. \tag{6}$$

Soweit Dolezalek. Wir betrachten nun diese Formel etwas genauer. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1. k ist eine Konstante,
2. k ist eine Funktion von ν.

Wir besprechen zunächst den ersten Fall, d. h. k = const.[1]. Es ist zunächst selbstverständlich, dass die der Gleichung (2) inverse Funktion (3) die gemessenen Werte wieder zum Vorschein kommen lassen muss. Da k aus den Acetonpartialdrucken berechnet wird, so darf somit die Tatsache, dass die gemessene Acetonpartialdruckkurve mit der berechneten übereinstimmt, nicht zur Stütze der Theorie herangezogen werden. Stark zugunsten der Theorie spricht aber die Tatsache, dass auch die Chloroformpartialdampfdruckkurve durch dieselbe Konstante wiedergegeben wird. Aber so wunderbar, wie dies auf den ersten Blick erscheint, ist dies nicht. Der analytische Zusammenhang

[1]) Aus den Zawidzkischen Messungen ergeben sich für Aceton-Chloroform für k die Werte: 1·56; 0·886; 1·28; 1·06; 1·01; 1·06; 1·09; 1·18; 1·26; 1·41. Ein deutlicher Gang dieser Zahlen ist nicht zu erkennen, also kann man wohl für k den Mittelwert nehmen.

zwischen den Gleichungen der Partialdruckkurve (3) und (5) zeigt sich, wenn man die darin auftretenden Abkürzungen α und α' (4) und (6) umformt

$$\alpha = \frac{\nu+1}{1} + \frac{1}{k}\,\frac{\nu+1}{1} - 2 = f\left(\frac{1}{1+\nu}\right) = f(t)_{t=x}$$

$$\alpha' = \frac{\nu+1}{\nu} + \frac{1}{k}\,\frac{\nu+1}{\nu} - 2 = f\left(\frac{\nu}{1+\nu}\right) = f(\tau)_{\tau=1-x}.$$

Folglich werden (3) und (5)

$$p = p_0\left\{\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2}\right\} = p_0\,F(t)_{t=x}$$

$$\pi = \pi_0\left\{\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2}\right\} = \pi_0\,F(\tau)_{\tau=1-x}.$$

Man erkennt sofort, dass eine affine Abbildung der einen Kurve eine der zweiten genau symmetrische Kurve liefert. Nun lassen in der Tat die Zawidzkischen Partialdruckkurven eine deutliche Symmetrie erkennen. Aus diesen Erörterungen ist zu folgern:

Der durch das Experiment geforderten Symmetrie der Partialdruckkurven leisten die Dolezalekschen Formeln Genüge. Mehr ist aus den Zawidzkischen Messungen für die Theorie nicht zu gewinnen.

Sind die beiden Partialdruckkurven nicht symmetrisch, so versagen die Formeln (3) und (5); es ist dann k nicht mehr konstant. Aber hieraus darf man ebensowenig schliessen, dass die Dolezaleksche Theorie nicht richtig ist, wie man aus dem Übereinstimmen dieser Formeln mit dem Experiment den Schluss ziehen darf, dass die Theorie richtig ist. Man braucht nur einen anderen Ansatz zu machen, etwa anzunehmen, dass andere Reaktionen vor sich gehen, und man wird schliesslich stets eine Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch errechnen können. An Reaktionen, die man in Betracht ziehen kann, stehen beliebig viele zur Verfügung, z. B. es vereinigt sich ein Molekül der Flüssigkeit A mit 2, 3, 4 usw. Molekülen der Flüssigkeit B; dabei muss man dann Rücksicht nehmen auf den stufenweisen Zerfall d. h. zwei oder mehr Gleichgewichtskonstanten einführen. Oder man nimmt an, dass das Molekül der einen Flüssigkeit oder das von beiden assoziiert ist und beim Mischen zerfällt. Derartige Annahmen findet man in den Arbeiten der Schüler Dolezaleks sehr häufig. Ich werde im nächsten Paragraph darauf noch zu sprechen kommen.

Fassen wir das Ergebnis zusammen, so lautet es: Durch passende Wahl der Reaktionen lässt sich stets erreichen,

dass die Formeln die gemessenen Partialdruckkurven wiedergeben; aber bevor auf irgendeine andere Weise bewiesen ist, dass diese der Rechnung zugrunde gelegten Reaktionen und nur diese der Wirklichkeit entsprechen, ist die Theorie nicht bewiesen.

§ 3. Kritik der Arbeit von W. Deutschmann.

Dolezalek hat seine Theorie erweitert, indem er sie nicht allein auf die Dampfdrucke beschränkt, sondern sie auf andere Eigenschaften, wie Volumen, Dielektrizitätskonstante (DK.) usw. ausdehnt. Er gelangt so zu folgendem Satz: Ebenso wie die Dampfdrucke sind auch alle anderen Eigenschaften, wie Volumen, DK usw. einer Mischung gleich der Summe der Einzeleigenschaften der Komponenten, wenn unter den Komponenten nicht die ursprünglich angewandten, sondern die durch den Vorgang der Mischung modifizierten verstanden werden[1]. Dieser Satz gestattet nach Dolezalek eine sehr genaue Prüfung seiner Theorie.

Auf Veranlassung von Dolezalek hat W. Deutschmann denselben für die Volumina einer Reihe von binären Gemischen geprüft. Auf die abgeleiteten Formeln braucht hier nicht eingegangen zu werden. Es genügt, wenn wir die folgenden beiden Sätze, welche die Grundlage der Formeln bilden, betrachten: Ist die experimentell gefundene Volumkurve der Mischung auf ihrer ganzen Ausdehnung positiv, d. h. zeigt sie stets eine Kontraktion so liegt eine Verbindungsbildung vor[2]; ist die Kurve dagegen stets negativ, d. h. zeigt sie Dilatation, so liegt eine Dissoziationskurve vor[3].

Ich halte diese beiden Sätze für falsch. Denn denken wir uns z. B. zwei Gefässe, das eine gefüllt mit grossen Kugeln und das andere mit kleinen Kugeln, oder etwa Sand und mischen beide, so ist das Volumen nach der Mischung keineswegs gleich der Summe der Einzelvolumina, sondern indem die Sandkörner den Zwischenraum zwischen den Kugeln erfüllen, tritt scheinbar eine Kontraktion ein. Offenbar wird dies auch beim Mischen von zwei Flüssigkeiten der Fall sein, wenn die Moleküle der beiden Substanzen nicht genau das gleiche Volumen und dieselbe Gestalt besitzen, was wohl niemals der Fall sein wird. Ebenso lässt sich leicht einsehen, dass beim Zerfall von grösseren Molekülen eine Kontraktion eintreten kann, wenn die kleineren abgespaltenen Moleküle die Zwischenräume dichter ausfüllen, als die

[1] Siehe Deutschmann, Diss., Berlin 1911, S. 54.
[2] Deutschmann, loc. cit., S. 9.
[3] Diss., S. 16.

ursprünglichen. Aus diesem Beispiel ersieht man sofort, dass die Kontraktion oder Dilatation nichts darüber aussagt, ob sich eine Verbindung bildet oder Dissoziation auftritt. Man könnte hiergegen den Einwand erheben, dass infolge der thermischen Bewegung das Volumen und die Form der Moleküle nicht so in Frage kommen, wie in dem obigen Beispiel. Aber dann muss bei Gasen, wenn sich keine Verbindung bildet und keine Dissoziation eintritt, das Volumen der Mischung stets genau gleich der Summe der Volumina der Bestandteile sein. Das ist aber nicht der Fall. Mischt man SO_2 mit CO_2 oder SO_2 mit H_2, CO_2 mit Luft, SO_2 mit N_2, so tritt eine beträchtliche Kontraktion des Volumens ein[1]). Dass sich hierbei eine Verbindung etwa von SO_2 mit N_2 bildet, ist ausgeschlossen. Wenn also zwei Gase sich beim Mischen kontrahieren, ohne dass sich eine Verbindung bildet, so kann das erst recht bei Flüssigkeiten der Fall sein. Bei den letzteren kommt noch, worauf Tammann[2]) hingewiesen hat, die Änderung des inneren Drucks, welche das Lösungsmittel beim Mischen erfährt, in Betracht, welche ebenfalls eine Volumänderung abgesehen von Einflüssen durch chemische Reaktion hervorrufen muss. Der obige Satz, dass Kontraktion eine Verbindungsbildung und Dilatation eine Dissoziation anzeigt, ist somit allgemein gefasst, nicht richtig und darf daher nicht als Grundlage für eine Theorie gewählt werden.

Unter diesen Umständen erübrigt es sich, auf die umfangreichen Rechnungen und Beobachtungen von Deutschmann einzugehen, nur mit ein Paar Worten möchte ich seine Resultate mit denen von Dolezalek und seinen übrigen Schülern vergleichen. Bei dem ersten untersuchten Gemisch Äther-Chloroform ist die Übereinstimmung befriedigend. Das ist aber gar nicht mehr der Fall beim zweiten Gemisch Aceton-Chloroform. Aus der Volumenkurve müsste man auf eine hochgradige Polymerisation des Acetons schliessen — mit Hilfe dieser Annahme lässt sich eine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erzielen — aber in der Volumenkurve Aceton-Benzol ist von einer derartigen Assoziation des Acetons nichts zu merken, auch die Dampfdruckkurven zeigen nichts hiervon[3]). Theorie

---

[1]) F. Braun, Wied. Ann. **34**, 943 (1888); vgl. Kuenen, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 127 (1893).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 529 bis 536 (1896).

[3]) Nach Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909) ist Aceton ein wenig assoziiert. Nach A. Schulze zeigt Aceton eine geringe Assoziation bei 30°, bei 20° soll es zu 28% bimolekular sein [Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 416 (1921)]. Dass die Bimoleküle innerhalb des kleinen Temperaturintervalles von 10° so stark zerfallen, ist ganz

und Beobachtung stehen also hier im schärfsten Widerspruch. Diesen naheliegenden Schluss zieht aber Deutschmann nicht, sondern er führt die Diskrepanz darauf zurück, dass das benutzte Aceton wasserhaltig gewesen ist. Nun hat aber J. C. Hubbard[1]) mit sorgfältig entwässertem Aceton annähernd dieselben Werte, wie Deutschmann gefunden. Auch meine später mitzuteilenden Messungen zeigen einen ähnlichen Verlauf der Kurve wie bei Deutschmann und Hubbard. Die Messungen Deutschmanns sind daher richtig, aber die Theorie ist falsch.

Das nächste Gemisch Äther-Benzol zeigt wieder stärkstes Nichtübereinstimmen zwischen Theorie und Erfahrung. Aus der Volumenkurve ergibt sich nach Deutschmann, dass sich ein Molekül Äther mit einem Molekül Benzol zu einem Molekül „Benzol-Äther" verbindet. Dies genügt aber noch nicht, um Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten zu erzielen. Daher wird noch die weitere Annahme gemacht, dass Benzol nicht rein monomolekular ist. „Diese letztere Tatsache steht nicht in Widerspruch dazu, dass Benzol nach den Messungen von Zawidzki bei 50° vollständig monomolekular ist, denn die vorliegenden Messungen sind bei 25° C gemacht" (Diss. S. 48). Was nun die letztere Annahme der Assoziation des Benzols betrifft, so zeigt nach Deutschmann die Aceton-Benzol-Volumenkurve bei 35° keine Assoziation des Benzols an, daher ist die Annahme, dass die Assoziation bei 25° so beträchtlich ist, dass sie berücksichtigt werden muss, sehr unwahrscheinlich[2]). Die angenommene Bildung des Moleküls Äther-Benzol steht aber im schroffsten Gegensatz zu den Dampfdruckmessungen. Diese sind, wie später gezeigt werden sollen, Gerade selbst bei viel niedrigeren Temperaturen (siehe S. 247) bei denen also die Bildung der neuen Verbindung und die Assoziation des Benzols sich hätten geltend machen müssen[3]). Aus den Dampf-

---

unwahrscheinlich. Wir haben hier ein klassisches Beispiel, wie man immer Übereinstimmung zwischen den Formeln und Beobachtungen errechnen kann. Bei einer Diskrepanz zwischen beiden wird einfach eine neue Hilfsannahme gemacht — Assoziation oder Dissoziation — und schliesslich kommt man immer zu einer „wunderbaren" Bestätigung der Theorie.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 207 (1910).

[2]) Nach A. Schulze [Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 389 (1921)] enthält das Benzol auch bei noch tieferen Temperaturen nur Monomoleküle.

[3]) Nach A. Schulze [Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 393 (1921)] liegen die Totaldrucke der Äthyläther-Benzol-Gemische bei 20° unterhalb der Mischungsgeraden, woraus er auf die Bildung der Verbindung zwischen beiden schliesst, von der aber wegen der geringen Abweichung der Dampfdrucke von der Geraden nur eine kleine Molekülzahl

druckkurven ist also nach Dolezalek zu schliessen, dass Äther und Benzol auch bei tiefen Temperaturen monomolekular sind und keine Verbindung eingehen; aus der Volumenkurve schliesst Deutschmann auf Grund derselben Theorie, dass Benzol nicht rein monomolekular ist und dass „der Beweis der Bindung geliefert sei". Was ist nun richtig?

§ 4. Wärmetönung beim Mischen.

Von Dolezalek und seinen Schülern wird häufig auf die Wärmetönung beim Mischen von Flüssigkeiten hingewiesen und hieraus Schlüsse auf die Konstitution der Gemische gezogen. H. Cassel[1]) hat sogar die Wärmetönung zur Grundlage der Theorie gewählt. Beim Mischen von monomolekularen Flüssigkeiten, die keine Verbindung eingehen, soll die Wärmetönung unmessbar klein sein; gehen die Komponenten eine Verbindung ein, so soll eine beträchtliche Temperaturerhöhung bei der Mischung auftreten; zerfallen dagegen Moleküle beim Mischen, so soll die Wärmetönung negativ sein.

Legt man die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde, so ist nach van Laar[2]) die Mischungswärme W beim Mischen von $(1-x)$ Molen des ersten Stoffes mit x Molen des zweiten Stoffes:

$$W = -\frac{a}{b} + (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2},$$

wo a und b, bzw. a_1 und b_1, bzw. a_2 und b_2 die van der Waalsschen Konstanten der Mischung, bzw. der reinen Komponenten bedeuten. Aus diesem Ausdruck folgt, dass allgemein beim Mischungsvorgang eine endliche Mischungswärme auch bei normalem Verhalten der Komponenten eintritt. W wird nur $= 0$, wenn die drei Grössen a, a_1 und a_2 gleich Null werden, d. h. bei idealen Gasen.

Man kann nun die Abweichungen von den Gasgesetzen auf Verbindungsbildung und Assoziation zurückführen, wie dies Dolezalek und seine Schüler tun. Dieser Weg ist zweifellos gangbar, aber dann sind alle nicht idealen Gase und alle Flüssigkeiten assoziiert, und es verliert die Dolezaleksche Theorie ihre Grundlage. Denn dann gibt

in der Lösung vorhanden ist. Bei 30° sind die Abweichungen der Dampfspannungen von den geradlinigen Verlauf so klein, dass man annehmen muss, dass die Verbindung nicht mehr existiert. Bei der Beobachtungstemperatur von Deutschmann bei 25° ist also auch nach A. Schulze die Verbindung in der Lösung kaum mehr enthalten.

1) Loc. cit.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 216 (1908); **64**, 257 (1908); **66**, 197 (1909); **72**, 722 (1910); sowie „Sechs Vorträge über die thermodynamische Potentiale". Braunschweig 1906.

es keine monomolekularen Flüssigkeiten, und alle von Dolezalek und seinen Schülern aufgestellte Reaktionsgleichungen, die sich ja stets auf monomolekulare Flüssigkeiten beziehen, entsprechen nicht der Wirklichkeit.

Aber abgesehen von jeder Theorie zeigt die Erfahrung, dass man aus der Wärmetönung nichts Sicheres über die Konstitution einer Mischung erschliessen kann. Die Mischungswärmen von Benzol-Äther, Benzol-Toluol und die von Äthylalkohol-Methylalkohol sind, wie später gezeigt werden soll, sehr klein. Nun sind nach Dolezalek Benzol, Toluol und Äther monomolekular, Methylalkohol und Äthylalkohol sind sicher assoziiert. Es ist daher irreführend, wenn in der kleinen Wärmetönung beim Mischen von Benzol-Toluol, Benzol-Äther, Brombenzol-Chloroform usw. eine Bestätigung für den monomolekularen Zustand gesehen sind. Dass tatsächlich aus der Wärmetönung nichts Sicheres erschlossen werden kann, geht ferner daraus hervor, dass beim Mischen von nichtidealen Gasen, ohne dass sich Verbindungen bilden, Wärme frei wird (vgl. Abh. II).

Trotz der grossen Anzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Richtigkeit der Dolezalekschen Theorie nicht bewiesen, ja es sind sogar die Wege, welche bisher eingeschlagen worden sind, um sie zu prüfen, nach meiner Meinung nicht glücklich gewählt. Der allgemeine Satz, von dem z. B. Deutschmann ausgeht, ist augenscheinlich falsch. Durch passende Wahl der Reaktionen lässt sich zwar immer erreichen, dass die Formeln mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen, aber die Theorie schwebt, wie bereits betont, in der Luft, wenn nicht gezeigt wird, dass diese Reaktionen wirklich vor sich gehen. Leider lässt sich dieser nächstliegende Weg zur Prüfung der Theorie nicht einschlagen, da wir kein Mittel haben, um zu entscheiden, ob eine Flüssigkeit monomolekular ist oder grössere Molekularkomplexe enthält, und die Isolierung der angenommenen chemischen Verbindung in den meisten Fällen ausgeschlossen ist.

Ich habe daher andere Wege beschritten, um die Theorie zu prüfen und zwar die folgenden: 1. Ist eine Flüssigkeit A monomolekular und gibt sie mit B und C usw. gerade Tensionskurven, so sind auch B, C usw. monomolekular. Es muss dann auch die Tensionskurve des Gemisches von B und C eine Gerade, oder falls sich eine Verbindung bildet, konvex sein. Auf keinen Fall darf sie konkav sein, da diese Kurvenform nur auftritt, wenn die eine oder beide Flüssigkeiten polymerisiert sind. 2. Bei der Erwärmung müssen sich die Kurvenformen A anders verhalten, wie die Kurvenformen B und C. Bestehen beide Flüssigkeiten

aus Monomolekülen und verbinden sie sich auch nicht miteinander, so erhält man eine Gerade (Kurvenform *A*). Bildet sich die Verbindung nicht bei tieferen Temperaturen, so wird sie auch nicht bei höheren entstehen; es muss somit die Gerade bei allen Temperaturen erhalten bleiben. Bestehen beide Flüssigkeiten aus Monomolekülen und geben beim Mischen eine Verbindung, so ist die Tensionskurve nach unten konvex (Kurvenform *B*). Beim Erwärmen wird, wie dies auch Dolezalek ausführt, die Verbindung zerfallen, d. h. die Kurve *B* muss bei Erhöhung der Temperatur in eine Gerade übergehen. Im dritten Fall, wo die eine Flüssigkeit aus Monomolekülen besteht, die andere assoziiert ist und beim Mischen zerfällt, soll die Kurve nach unten konkav sein (Kurvenform *C*). Beim Erwärmen zerfallen die Mehrfachmoleküle und wird so der zweite Stoff mehr und mehr monomolekular; es muss somit die konkave Form bei Erhöhung der Temperatur in eine Gerade übergehen.

Es sind also nach Dolezalek bei allen assoziierten Flüssigkeiten und in den Fällen, wo sich eine Verbindung bildet, starke Änderungen der Tensionskurven bei Änderung der Temperatur zu erwarten, während sie bei den monomolekularen Gerade bleiben müssen.

Es lässt sich somit die Dolezaleksche Theorie auf zwei verschiedene Weisen prüfen. Dies ist in der nachfolgenden Untersuchung geschehen. Sie enthält die Dampfdruckkurven einer grossen Anzahl von Gemischen bei verschiedenen Temperaturen. Gemessen wurden ausserdem noch die Mischungswärmen und die Dichten, da diese nach Dolezalek auch einen Anhaltspunkt für die Konstitution der Gemische geben.

§ 5. Die Versuchsanordnung zur Messung der Dampfdrucke. Genauigkeit der Methode.

Wegen der Versuchsanordnung verweise ich auf Abh. I. Inbetreff der Genauigkeit der Methode muss ich aber noch einige kurze Angaben machen, da bemängelt worden ist, dass jegliche Angaben über die Genauigkeit und damit auch über den Wert der Zahlresultate fehlen.

Um die Genauigkeit der Methode zu erproben, habe ich einige Versuche mit Wasser gemacht. Hierbei zeigte es sich, dass die Methode für Wasser nicht recht brauchbar ist. Hat man nämlich gut ausgekocht und beginnt die Beobachtungsreihe, indem man den Druck im Apparat verkleinert und gleichzeitig erhitzt, so fällt das *Hg* in dem

Apparat nicht, sondern es treten starke Siedeverzüge auf, bis schliesslich sich bei Erhöhung der Temperatur explosionsartig Dampf entwickelt, der die Flüssigkeit aus dem Rohr herausschleudert.

Durch folgenden Kunstgriff konnte ich diese Schwierigkeit beseitigen, allerdings auch nur dann, wenn das Wasser nur einmal ausgekocht war. Ich ging dabei von der Überlegung aus, dass die Überhitzung leichter zu vermeiden ist bei höheren Temperaturen als bei niederen. Das einmal gut ausgekochte Wasser wurde mehreremal von dem einen Schenkel in den zweiten gebracht, um sicher zu sein, dass die Flüssigkeit ganz gleichmässig Luft enthielt und um alle zwischen der Glaswand und dem Quecksilber befindlichen kleinen Luftmengen in dem Wasser zu lösen. Nachdem das so vorbereitete Rohr mit der grossen Flasche zur Druckausgleichung (künstliche Atmosphäre), ferner mit der Pumpe und dem Manometerrohr in Verbindung gesetzt war (Abh. I, S. **74**) wurde das Wasser im Ölbade auf etwa 105° bei Atmosphärendruck erhitzt. Es entwickelte sich zwar jetzt ebenfalls plötzlich recht stürmisch Dampf, aber durch schnelles teilweises Heben des oberen Teils der beiden geschlossenen Schenkel aus dem Ölbade konnte erreicht werden, dass das Wasser nicht aus diesen beiden Schenkeln herausgeschleudert wurde. Jetzt liess ich langsam abkühlen und sorgte durch Auspumpen dafür, dass stets ein Dampfraum vorhanden war. Die Tabelle 1 gibt die Versuche wieder. Hier bedeuten p der direkt abgelesene Druck, korrigiert für die Flüssigkeitssäule und auf 0° reduziert, aber ohne Korrektur für die eingeschlossene Luft, π der Druck nach Landolt-Börnsteins Tabellen, d die Differenz. Unter p' stehen die für die eingeschlossene Luft korrigierten Dampfdrucke und unter d_1 die Differenzen dieser Werte gegen die Landolt-Börnsteinschen Zahlen.

Tabelle 1.

t	p	π	d	p'	d_1
11·3	10·4	10·0	+ 0·4	10·0	0·0
18·3	16·3	15·8	+ 0·5	15·8	0·0
19·4	16·8	16·9	— 0·1	16·8	— 0·1
30·5	33·2	32·7	+ 0·5	32·7	0·0
41·3	60·1	59·3	+ 0·8	59·4	+ 0·1
51·0	97·8	97·2	+ 0·6	96·8	— 0·4
58·7	141·6	140·6	+ 1·0	140·4	— 0·2
69·6	232·4	229·6	+ 2·8	229·4	— 0·2
78·2	332·8	330·0	+ 2·8	328·8	— 1·2
85·9	454·7	449·2	+ 5·5	450·5	+ 1·3

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass selbst nach nur einmaligem Auskochen, auch wenn keine Korrektur für die eingeschlossene Luft eingeführt wird, recht gute Werte zu erhalten sind. Die beobachteten Drucke sind bei höheren Temperaturen stets grösser als die in Landolt-Börnsteins Tabellen. Es rührt das daher, dass die Luft bei höheren Temperaturen in immer stärkerem Masse aus dem Wasser entweicht und einen immer steigenden Einfluss hat. Nach Anbringung der Korrektur für die eingeschlossene Luft ist die Übereinstimmung der nach der neuen Methode erhaltenen Werte mit den zuverlässigsten Zahlen wohl als eine sehr gute zu bezeichnen.

Bei den nachfolgenden Messungen habe ich die Flüssigkeiten stets drei- bis viermal ausgekocht, der Luftgehalt war daher viel kleiner als in dem obigen Beispiel; zugleich wurde stets die Korrektur für die eingeschlossene Luft eingeführt.

Dass meine Methode zuverlässige Werte liefert, beweisen ferner alle ausgeführten Tensionsbestimmungen mit einheitlichen organischen Substanzen. Durchweg zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den zuverlässigsten bekannten Werten. Es genügt, wenn wir eine Tabelle geben.

Tabelle 2.

Schwefelkohlenstoff.

t	Regnault	Battelli	Präparat I	Präparat II	Präparat III	Präparat IV
0	127·9	128·4	125·3	125·3	126	128
10	198·5	198·1	194·2	197·5	198	198
20	298·0	296·5	293·2	298·5	301	297
30	434·6	432·8	435·6	435·3	443	433
40	617·5	616·8	611·0	614·0	630	617

Äthylalkohol.

t	Ramsay	Schmidt[1])	Präparat I	Präparat II
10	23·8	23·4	24	23·5
20	44·0	43·7	45	43·5
30	78·1	78·0	78	74·5
40	133·4	133·8	133	131·0
50	219·8	220·9	225	222·5
60	350·2	352·1	358	347·0

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 633 (1891).

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass verschiedene Präparate Werte geben, die weit ausserhalb der Beobachtungsfehler der Messmethode liegen.

Nach dem Vorhergehenden muss die neue Methode als zuverlässig bezeichnet werden. Jedenfalls kann sie zur Messung der Dampfdrucke organischer Flüssigkeiten unbedenklich benutzt werden, da die nie ganz zu beseitigenden Verunreinigungen viel grössere Fehler hervorrufen, als die Messmethode.

Durch noch öfteres Auskochen hätte man leicht die letzten Spuren Luft entfernen, und damit wohl die einzigste Fehlerquelle der Methode beseitigen können. Ich habe das nicht getan, weil 1) Gefahr vorliegt, dass sich die Zusammensetzung des Gemisches ändert und 2) auch bei diesen Flüssigkeiten, wie bei Wasser, eventuell Siedeverzüge auftreten. Zeigten sie sich, so liessen sich durch den oben erwähnten Kunstgriff auch diese Reihen retten.

§ 6. Die Versuchsanordnung zur Messung der Mischungswärme und der Dichte.

In betreff der Methode verweise ich auf die gedruckte Dissertation von Fr. Hollenberg[1]. Die spezifischen Wärmen der Mischungen, welche in die Rechnungen eingehen, wurden den Dissertationen von J. Hüls[2], W. Beuss[3] und H. Tiggewerth[4] entnommen.

Die Volumänderungen wurden mit Hilfe der spez. Gewichte bestimmt. Gemessen wurden diese mittels eines Pyknometers, das den von Forch[5] angegebenen Typus zeigte; wegen Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlung. Trotzdem mit diesem Apparat die Dichten sehr genau bestimmt werden konnten, ergaben sich für ein und dieselbe Substanz je nach der Bezugsquelle häufig recht verschiedene Werte; ja bei einem und demselben Präparat war das spez. Gewicht verschieden, wenn es nur einmal oder zwei- bzw. dreimal fraktioniert wurde. Z. B. wurden im Laufe der Untersuchung für sorgfältig gereinigtes Benzol für 17° die folgenden Werte erhalten: 0·87967; 0·88097; 0·88195; 0·88206; 0·88299; 0·8844. Diese Zahlen

---

1) Diss. Münster 1912.
2) Diss. Münster 1911.
3) Diss. Münster 1911.
4) Diss. Münster 1912.
5) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 696.

weichen bereits um 0·5 % voneinander ab und rühren die Abweichungen von Verunreinigungen her. Da die Volumänderung beim Mischen manchmal nur 0·1 % beträgt, so ist man häufig nicht sicher, ob diese den Verunreinigungen oder den reinen Substanzen zuzuschreiben sind.

§ 7. Die Substanzen.

Die Hauptfehlerquelle bei der Messung einer Konstante bei organischen Substanzen — diese kommen für den vorliegenden Zweck allein in Frage — ist die mangelhafte Reinheit der Substanz. Untersucht wurden meist zwei verschiedene Präparate, manchmal sogar drei oder vier. Sie waren von Kahlbaum und Merck als purissima bezogen. Um sie noch weiter zu reinigen bzw. zu entwässern, wurden sie über ausgeglühtem Kupfersulfat bzw. Calciumchlorid fraktioniert, wobei jede Möglichkeit eines Wasserzutritts sorglichst vermieden wurde. Äther wurde über *Na* destilliert; in manchen Fällen wurde auch metallisches Calcium als Trockenmittel benutzt.

Die folgenden Messungen sind nur zum kleinsten Teil von mir ausgeführt worden. Die Dampfdrucke und Dichten sind bestimmt worden von den Herren Burwinkel, Hövelmann, Keisker und Reuker; die Mischungswärmen von den Herren Hollenberg und Wessels. Die Beobachtungsreihen stimmen, trotzdem sie mit verschiedenen Präparaten und von verschiedenen Beobachtern ausgeführt worden sind, meistens sehr gut miteinander überein.

Um Raum zu sparen, teile ich die direkt gefundenen Werte nicht mit, sondern stets nur die aus allen Beobachtungsreihen durch graphische Interpolation gewonnenen Mittelwerte.

Messungen.

§ 8. Mischungswärmen und Volumänderungen beim Mischen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet Q die pro 1 g der Mischung erzeugte Wärmemenge; die Anfangstemperatur, bei der die Mischung erfolgte, ist beigefügt. ΔV ist die Änderung des Volumens nach der Mischung bei 17°. c_1 bedeutet die spezifische Wärme der erstgenannten Substanz, c_2 die der zweiten; entsprechend bedeuten d_1 die Dichte der ersten Substanz und d_2 die der zweiten.

Tabelle 3.

1. Benzol-Äther.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{15°
10	− 32	0·00
20	− 50	0·00
30	− 57	0·00
40	− 59	0·00
50	− 60	0·00
60	− 54	0·00
70	− 43	0·00
80	− 29	0·00
90	− 16	0·00

$c_1^{15^\circ} = 0·4004$
$c_2^{15^\circ} = 0·5380$
$d_1^{17^\circ} = 0·88195$
$d_2^{17^\circ} = 0·71638$

2. Toluol-Tetrachlorkohlenstoff.

$C_6H_5CH_3$ in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{17°
10	+ 30	+ 0·041
20	+ 62	+ 0·066
30	+ 98	+ 0·078
40	+ 102	+ 0·080
50	+ 110	+ 0·076
60	+ 115	+ 0·063
70	+ 120	+ 0·047
80	+ 116	+ 0·033
90	+ 96	+ 0·016

$c_1^{15^\circ} = 0·3696$
$c_2^{15^\circ} = 0·2010$
$d_1^{17^\circ} = 0·88299$
$d_2^{17^\circ} = 1·60244$

3. Äthyl-Methylalkohol.

C_2H_6O in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{16°
10	+ 2·5	+ 0·024
20	+ 4·1	+ 0·044
30	+ 4·5	+ 0·064
40	+ 4·7	+ 0·075
50	+ 4·7	+ 0·086
60	+ 3·9	+ 0·095
70	+ 3·2	+ 0·094
80	+ 1·2	+ 0·082
90	+ 0·8	+ 0·050

$c_1^{15^\circ} = 0·564$
$c_2^{15^\circ} = 0·587$
$d_1^{17^\circ} = 0·80763$
$d_2^{17^\circ} = 0·79592$

4. Äthylacetat-Methylacetat.

$C_4H_8O_2$ in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{16°
10	− 1·5	− 0·070
20	− 2·8	− 0·122
30	− 3·9	− 0·162
40	− 4·6	− 0·188
50	− 5·1	− 0·207
60	− 5·5	− 0·203
70	− 5·5	− 0·181
80	− 4·7	− 0·142
90	− 2·4	− 0·078

$c_1^{15^\circ} = 0·4637$
$c_2^{15^\circ} = 0·4685$
$d_1^{17^\circ} = 0·90334$
$d_2^{17^\circ} = 0·93653$

5. Benzol-Toluol.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{16°
10	+ 2·5	− 0·080
20	+ 5·1	− 0·144
30	+ 8·3	− 0·198
40	+ 9·0	− 0·219
50	+ 10·0	− 0·223
60	+ 9·5	− 0·220
70	+ 8·3	− 0·186
80	+ 7·2	− 0·124
90	+ 4·0	− 0·063

$c_1^{15^\circ} = 0·4004$
$c_2^{15^\circ} = 0·3796$
$d_1^{17^\circ} = 0·88299$
$d_2^{17^\circ} = 0·86956$

6. Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	Q_{18°
10	+ 15	− 0·108
20	+ 28	− 0·167
30	+ 39	− 0·218
40	+ 47	− 0·246
50	+ 51	− 0·246
60	+ 44	− 0·230
70	+ 34	− 0·195
80	+ 23	− 0·143
90	+ 10	− 0·072

$c_1^{15^\circ} = 0·4004$
$c_2^{15^\circ} = 0·2016$
$d_1^{17^\circ} = 0·88299$
$d_2^{17^\circ} = 1·60244$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

7. Benzol-Äthylacetat.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{17°}$
10	+ 6	− 0·163
20	+ 11	− 0·265
30	+ 13	− 0·317
40	+ 14	− 0·345
50	+ 15	− 0·362
60	+ 14	− 0·365
70	+ 13	− 0·350
80	+ 10	− 0·313
90	+ 6	− 0·210

$c_1^{15°} = 0·4004$
$c_2^{15°} = 0·4637$
$d_1^{17°} = 0·87967$
$d_2^{17°} = 0·8990$

8. Äthylacetat-Amylacetat.

$C_4H_8O_2$ in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{15°}$
10	+ 2·5	− 0·16
20	+ 5·3	− 0·24
30	+ 7·2	− 0·37
40	+ 8·0	− 0·44
50	+ 8·1	− 0·45
60	+ 7·4	− 0·42
70	+ 7·1	− 0·35
80	+ 5·2	− 0·27
90	+ 2·5	− 0·16

$c_1^{15°} = 0·4637$
$c_2^{15°} = 0·4541$
$d_1^{17°} = 0·9033$
$d_2^{17°} = 0·8698$

9. Methylalkohol-Propylalkohol.

CH_4O in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{14°}$
10	− 7	− 0·18
20	− 10	− 0·35
30	− 13	− 0·49
40	− 12	− 0·56
50	− 11	− 0·55
60	− 10	− 0·49
70	− 8	− 0·41
80	− 5	− 0·30
90	− 3	− 0·17

$c_1^{15°} = 0·587$
$c_2^{15°} = 0·56$
$d_1^{17°} = 0·7948$
$d_2^{17°} = 0·8061$

10. Äther-Äthylacetat.

$C_4H_{10}O$ in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{14°}$
10	− 16	− 0·27
20	− 29	− 0·45
30	− 42	− 0·58
40	− 50	− 0·66
50	− 61	− 0·71
60	− 65	− 0·66
70	− 69	− 0·56
80	− 69	− 0·42
90	− 57	− 0·26

$c_1^{15°} = 0·5380$
$c_2^{15°} = 0·4637$
$d_1^{17°} = 0·7342$
$d_2^{17°} = 0·8990$

11. Benzol-Chloroform.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{18°}$
10	− 3	+ 0·49
20	+ 3	+ 0·69
30	+ 54	+ 0·76
40	+ 83	+ 0·79
50	+ 120	+ 0·79
60	+ 105	+ 0·74
70	− 48	+ 0·63
80	− 60	+ 0·48
90	− 58	+ 0·27

$c_1^{15°} = 0·4004$
$c_2^{15°} = 0·2239$
$d_1^{17°} = 0·8844$
$d_2^{17°} = 1·4908$

12. Toluol-Schwefelkohlenstoff.

C_7H_8 in 100 g Mischung	$\Delta V \cdot 10^4$	$Q_{18°}$
10	+ 18	− 0·41
20	+ 30	− 0·72
30	+ 78	− 0·96
40	+ 110	− 1·10
50	+ 126	− 1·13
60	+ 45	− 1·06
70	− 31	− 0·84
80	− 45	− 0·63
90	− 30	− 0·33

$c_1^{15°} = 0·3796$
$c_2^{15°} = 0·2265$
$d_1^{17°} = 0·8696$
$d_2^{17°} = 1·2692$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

13. Benzol-Essigsäure. 14. Benzol-Methylacetat. 15. Schwefelkohlenstoff-Chloroform.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{16°}$	C_6H_6 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{17°}$	CS_2 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{13°}$
10	+ 35	− 0·57	10	+ 9	− 0·51	10	+ 23	− 0·61
20	+ 71	− 0·94	20	+ 18	− 0·87	20	+ 38	− 1·06
30	+100	− 1·21	30	+ 29	− 1·15	30	+ 48	− 1·35
40	+110	− 1·36	40	+ 38	− 1·36	40	+ 52	− 1·53
50	+120	− 1·43	50	+ 43	− 1·51	50	+ 53	− 1·59
60	+111	− 1·32	60	+ 41	− 1·52	60	+ 49	− 1·50
70	+ 86	− 1·15	70	+ 34	− 1·40	70	+ 43	− 1·26
80	+ 60	− 0·88	80	+ 25	− 1·08	80	+ 34	− 0·93
90	+ 29	− 0·57	90	+ 14	− 0·57	90	+ 18	− 0·53

13.	14.	15.
$c_1^{15°} = 0{\cdot}4004$	$c_1^{15°} = 0{\cdot}4004$	$c_1^{15°} = 0{\cdot}2265$
$c_2^{15°} = 0{\cdot}483$	$c_2^{15°} = 0{\cdot}4685$	$c_2^{15°} = 0{\cdot}2239$
$d_1^{17°} = 0{\cdot}8830$	$d_1^{17°} = 0{\cdot}88195$	$d_1^{17°} = 1{\cdot}2682$
$d_2^{17°} = 1{\cdot}0587$	$d_2^{17°} = 0{\cdot}9359$	$d_2^{17°} = 1{\cdot}4908$

16. Benzol-Schwefelkohlenstoff. 17. Benzol-Methylalkohol. 18. Benzol-Propylalkohol.

C_6H_6 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{18°}$	C_6H_6 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{15°}$	C_6H_6 in 100 g Mischung	$\varDelta V\cdot10^4$	$Q_{15°}$
10	32	− 0·70	10	− 4	− 0·41	10	− 30	− 0·66
20	64	− 1·23	20	− 7	− 0·80	20	− 61	− 1·32
30	85	− 1·63	30	− 9	− 1·19	30	− 63	− 1·98
40	93	− 1·87	40	− 12	− 1·59	40	− 58	− 2·65
50	95	− 1·90	50	− 14	− 1·98	50	− 52	− 2·93
60	87	− 1·84	60	− 17	− 2·27	60	− 43	− 3·16
70	76	− 1·62	70	− 19	− 2·43	70	− 34	− 3·24
80	62	− 1·16	80	− 21	− 2·28	80	− 26	− 3·02
90	40	− 0·62	90	− 13	− 2·23	90	− 15	− 2·46

16.	17.	18.
$c_1^{15°} = 0{\cdot}4004$	$c_1^{15°} = 0{\cdot}4004$	$c_1^{15°} = 0{\cdot}4004$
$c_2^{15°} = 0{\cdot}2265$	$c_2^{15°} = 0{\cdot}587$	$c_2^{15°} = 0{\cdot}56$
$d_1^{17°} = 0{\cdot}88097$	$d_1^{17°} = 0{\cdot}88097$	$d_1^{17°} = 0.88097$
$d_2^{17°} = 1{\cdot}2689$	$d_2^{17°} = 0{\cdot}79592$	$d_2^{17°} = 0{\cdot}80765$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

19. Aceton-Schwefelkohlenstoff. 20. Chloroform-Aceton. 21. Äther-Chloroform.

$(CH_3)_2CO$ in 100 g Mischung	$\Delta V\cdot 10^4$	Q_{16°	$CHCl_3$ in 100 g Mischung	$\Delta V\cdot 10^4$	Q_{14°	$(C_2H_5)_2O$ in 100 g Mischung	$\Delta V\cdot 10^4$	Q_{14°
10	+ 45	− 2·58	10	− 10	+ 1·14	10	− 60	+ 2·44
20	+ 90	− 3·86	20	− 15	+ 2·35	20	− 110	+ 4·50
30	+ 120	− 4·21	30	− 17	+ 3·42	30	− 150	+ 5·68
40	+ 135	− 4·97	40	− 19	+ 4·63	40	− 170	+ 6·21
50	+ 140	− 5·00	50	− 20	+ 5·56	50	− 190	+ 6·34
60	+ 130	− 4·76	60	− 18	+ 6·10	60	− 170	+ 5·61
70	+ 110	− 3·93	70	− 16	+ 5·99	70	− 140	+ 4·47
80	+ 90	− 2·82	80	− 14	+ 5·15	80	− 90	+ 3·32
90	+ 45	− 1·38	90	− 12	+ 3·24	90	− 50	+ 1·79
$c_1^{15^\circ} = 0·4992$			$c_1^{15^\circ} = 0·2239$			$c_1^{15^\circ} = 0·5380$		
$c_2^{15^\circ} = 0·2265$			$c_2^{15^\circ} = 0·4992$			$c_2^{15^\circ} = 0·2239$		
$d_1^{17^\circ} = 0·7954$			$d_1^{17^\circ} = 1·4934$			$d_1^{17^\circ} = 0·7342$		
$d_2^{17^\circ} = 1·2692$			$d_2^{17^\circ} = 0·7954$			$d_2^{17^\circ} = 1·4841$		

§ 9. Die Dampfdrucke der Gemische.

Um Platz zu sparen, gebe ich nur die Isothermen, mit Hilfe derselben lassen sich die Kurven, welche die Beziehung zwischen Temperatur und Druck bei einem und demselben Gemisch angeben, leicht konstruieren. In den nachfolgenden Tabellen bedeutet N der Molbruch, in den darauf folgenden Spalten stehen die Drucke in Millimeter verzeichnet, bei höheren Drucken abgerundet. Bei niederen Temperaturen stimmen die neuen Werte nicht genau mit den in Abh. I gegebenen überein; es rührt dies daher, dass ich inzwischen noch andere Präparate untersucht habe, die mit den früheren vereinigt, etwas abweichende Mittelwerte geben.

Dies Beobachtungsmaterial genügt, um die Dolezaleksche Theorie eingehend zu prüfen. Weitere Beobachtungsreihen über Dampfdrucke von anderen Gemischen findet man in den Dissertationen von Burwinkel und Hövelmann; ich teile diese nicht mit, da die Mischungswärmen nicht bestimmt worden sind.

1. Benzol-Äthyläther.

N $C_4H_{10}O$	0°	10°	20°	30°	40°	60°	70°
0	26·9	46·2	76·7	122·3	186	395·5	551·5
0·1	42·3	70·8	112·1	170·7	256·5	525	718
0·2	58·5	95·4	148·2	221·6	327·5	654	888
0·3	74·4	120·3	184·5	271·8	399	783	1061
0·4	90·1	144·3	220·5	323·7	471	911	1232
0·5	105·7	168·7	256·0	376·1	542	1052	1415
0·6	121·8	193·7	292·5	432	612	1184	1580
0·7	138·6	219·4	329·0	488·5	688	1320	1767
0·8	154·2	243·6	365·0	541	763	1460	1949
0·9	170·4	268·3	400·5	595	833	1589	2135
1·0	187·3	293·7	434·5	649	912	1721	2310

2. Toluol-Tetrachlorkohlenstoff.

N C_7H_8	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°
0	41·2	59·9	93·2	141·8	218·8	322·5	452·5	625	722·5
0·1	38·6	54·9	86·2	134·3	202·5	298	422	582·5	675
0·2	35·1	51·8	79·8	122·8	187·0	276·5	389·5	539	627
0·3	32·7	47·7	73·3	111·8	170·4	254	361·5	500	576·5
0·4	29·0	44·0	66·1	100·9	154·9	231·5	331	457·5	526·5
0·5	27·3	39·8	58·3	90·1	137·8	208·5	299·5	415	480
0·6	24·0	35·0	51·9	80·8	120·5	184·5	268·5	370·5	434
0·7	19·9	31·1	46·0	72·4	107·8	161·2	236	330	386
0·8	16·0	26·8	40·3	60·9	90·0	140	204.5	290	340·5
0·9	12·8	22·0	33·5	49·0	77·2	119·5	174	248·5	295·5
1	9·9	18·0	26·5	39·0	63·0	97·0	145·5	210·0	252·5

3. Äthylalkohol-Methylalkohol.

N CH_3OH	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
0	12·7	23·6	44·1	78·4	134·8	221·3	355	813	1701
0·1	14·8	25·9	48·6	86·8	147·8	242·1	384	858	1777
0·2	17·1	28·7	54·1	96·2	161·0	261·8	416	902	1853
0·3	18·3	32·1	59·2	106·8	173·5	283·2	439	948	1929
0·4	20·7	36·4	64·4	113·9	185·6	301·3	462	992	2005
0·5	22·4	39·3	69·0	121·4	198·2	321·4	489	1037	2082
0·6	23·6	42·1	73·6	130·3	209·5	338·0	514	1082	2157
0·7	25·2	45·8	79·1	140·4	223·0	357·6	539	1127	2234
0·8	27·1	48·3	84·4	148·3	234·2	375·4	563	1172	2312
0·9	29·3	51·4	89·1	156·1	246·3	393·8	589	1218	2388
1	31·9	55·2	95·2	162·6	257·4	413·3	612	1263	2464

4. Äthylacetat-Methylacetat.

N $C_3H_6O_2$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
0	25·2	44·3	83·3	130	203	305	463	918	1668
0·1	28·8	50·2	92·5	143·5	224	340	516	1012	1866
0·2	32·7	57·3	103·1	159	248·5	374·5	562	1092	2017
0·3	37·9	63·8	112·5	173·5	270	406	605	1163	2151
0·4	41·1	71·0	122·8	188	290·5	436	644	1233	2282
0·5	44·2	78·1	132·3	204	313	468	679	1304	2417
0·6	47·9	85·5	141·0	220	335·5	498·5	724	1373	2541
0·7	51·8	90·6	150·2	235·5	356·5	530	762	1437	2647
0·8	56·0	96·1	159·1	250	376	560·5	798	1500	2743
0·9	60·8	101·4	166·5	261	391·5	587	835	1547	—
1	65·0	106·4	172·5	270	405	606	854	1588	—

5. Benzol-Toluol.

N C_6H_6	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°	120°
0	9·7	18·2	25·5	39·5	64	98	147	299	571	973
0·1	10·4	20·7	31·2	49	77·5	121	173	346	650	1110
0·2	12·2	23·8	37·0	60	93	142	202·5	396	732	1243
0·3	14·0	26·2	42·5	70	103	160	229	443	812	1374
0·4	15·6	29·5	48·5	79	122	178	254·5	489	892	1502
0·5	17·7	32·3	54·0	87	135	195	279	535	972	1628
0·6	19·6	35·7	59·1	97	147	212	304·5	583	1048	1737
0·7	21·8	38·6	65·3	103	157·5	229	330	632	1128	1882
0·8	23·7	41·9	69·5	111	168	246	354·5	677	1207	2007
0·9	25·8	44·3	74·2	117	178	261	376	714	1283	2132
1·0	26·9	46·2	76·7	122	186·5	277	396	755	1344	2243

6. Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

N CCl_4	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
0	26·9	46·2	76·9	122	187	276	397	550
0·1	28·7	48·5	78·9	124	188	279	404	563·5
0·2	29·6	51·7	83·8	126	191·5	285	413	578
0·3	30·2	52·3	84·7	127·5	195	289	420	585
0·4	31·4	53·4	86·1	129	198	292	426	590·5
0·5	32·3	54·0	87·2	132	202	298	431	596·5
0·6	33·0	54·8	88·1	133	204·5	300·5	433	602·5
0·7	33·9	55·7	89·2	136	207·5	304	435	608·5
0·8	34·5	56·5	90·8	139	210	307	437	611·5
0·9	35·1	57·0	91·6	140·2	211	309	439	614
1·0	35·6	57·3	92·8	141·4	213	311	442	617

7. Benzol-Äthylacetat.

N $C_4H_8O_2$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
0	26·9	46·2	76·9	122·3	186·7	276	397
0·1	26·9	56·6	86·3	134·2	211·6	306	439
0·2	27·0	59·3	95·8	151·0	234·3	337·5	484
0·3	27·0	61·1	103·4	163·5	255·1	364	517
0·4	27·1	62·3	106·5	169·7	266·3	380	531
0·5	27·2	62·5	107·3	170·6	267·8	381·4	533
0·6	27·1	61·3	104·6	165·2	258·2	370	525·5
0·7	26·9	59·3	101·3	161·0	246·3	357·5	510·5
0·8	26·5	58·0	94·3	150·1	231·9	336	478·5
0·9	26·0	53·6	83·4	137·2	213·8	311	445
1·0	24·6	43·4	73·8	123·4	190·3	287·5	417

8. Äthylacetat-Amylacetat.

N $C_4H_8O_2$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
0	1·0	4·1	6·5	13·3	20·8	34·5	54·6	78·9
0·1	5·1	7·9	14·0	24·2	38·2	60·8	90·5	134
0·2	8·2	12·9	20·8	36·1	57·0	87·9	128·4	187·5
0·3	10·9	17·2	29·0	48·0	74·9	115·0	168	242
0·4	12·6	21·1	36·3	58·8	92·5	142·1	204·5	295·5
0·5	14·8	25·2	43·1	69·6	109·8	168·8	244	308
0·6	18·1	29·3	50·2	81·3	125·2	193·2	282	398
0·7	20·2	32·1	57·1	92·0	142·7	219·5	319·5	453
0·8	22·0	36·0	63·5	103·4	159·1	243·0	356	508
0·9	25·1	40·2	69.9	114·8	177·5	266·1	388	557
1·0	27·2	44·3	76·5	124·9	193·0	287·6	416	603

9. Methylalkohol-Propylalkohol.

N CH_4O	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
0	3·5	7·4	15·1	28·8	52·7	91·3	155·4
0·1	5·6	12·3	24·4	43·5	75·3	126·0	201·6
0·2	8·2	17·4	31·9	58·7	100·6	163·8	252
0·3	11·6	21·8	40·5	73·9	123·8	201·2	303
0·4	14·9	26·7	48·7	88·3	144·5	234·6	348
0·5	18·2	31·6	56·0	102·0	165·8	268·4	402
0·6	20·7	36·3	63·8	115·7	186·0	299·3	449
0·7	22·8	41·2	72·0	128·5	206·2	328·0	499
0·8	25·3	44·8	80·0	140·7	226·3	359·7	546
0·9	28·0	50·8	88·0	152·2	245·8	389·2	593
1·0	31·9	55·2	96·3	162·6	261·7	413·3	643

10. Äther-Äthylacetat.

N $C_4H_{10}O$	0°	10°	20°	30°	40°	50°
0	24·6	43·4	73·8	123·5	190·3	287·5
0·1	42·0	68·6	111·3	172·5	264	372
0·2	58·3	93·7	147·4	227	333	460·5
0·3	74·6	118·5	185·0	281	402·5	548
0·4	91·4	142·6	222	333	468·5	—
0·5	107·3	167·6	258	388.5	539·5	—
0·6	123·7	192·0	294	441	603·5	—
0·7	139·5	217·2	332	494	—	—
0·8	156·3	242·0	366	545	—	—
0·9	172·4	266·8	402	597	—	—
1·0	187·3	292·7	443	650	—	—

11. Benzol-Chloroform.

N $CHCl_3$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	100°
0	26·9	46·2	76·9	122	187	275·5	395	1344
0·1	30·9	51·9	85·3	132·5	202·5	300	424	1442
0·2	33·4	57·2	93·7	144	221	321·5	455·5	1538
0·3	36·8	62·4	102·3	156	239·5	342	485·5	1629
0·4	40·8	68·3	109·4	168	254·5	366	520·5	1739
0·5	44·2	73·8	117·8	180	270·5	391·5	559·5	1839
0·6	47·4	78·6	125·4	193·5	287·5	418	596	1945
0·7	51·2	84·5	134·8	205	305	445·5	637	2055
0·8	54·6	90·3	143·7	220·5	322	474·5	677	2169
0·9	57·9	95·8	154·4	238	348	507	718	2296
1·0	61·2	101·4	162·9	253	370·5	539	754	2430

12. Toluol-Schwefelkohlenstoff.

N CS_2	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	90°
0	9·9	18·0	26·5	39·5	63·0	148	299	416
0·1	29·1	46·8	65·2	94·8	132·2	269	498	662
0·2	42·2	62·3	93·8	135·6	181·3	373	678	880
0·3	52·6	77.6	119·5	173·3	248	476	842	1103
0·4	63·1	93·7	144·2	210	297	575	1007	1325
0·5	73·9	110·2	168·4	246	350	674	1179	1545
0·6	84·5	127·8	192·8	283·5	403	772	1348	1762
0·7	95·0	144·4	217·9	321	458	871	1521	1971
0·8	104·4	161·8	245	357	510	970	1680	2180
0·9	114·2	179·3	273	395	563	1067	1857	2398
1·0	125·3	197·5	298·5	435	614	1162	2025	2613

13. Benzol-Essigsäure.

N C_6H_6	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
0	7·1	13·8	21·0	37·2	61·2	97·5	148·7
0·1	22.1	33·6	56·9	91·3	136	210	296
0·2	29·8	48·5	79·2	121·5	182	268	393
0·3	35·1	55·8	93·2	139·5	210	311	452
0·4	42·4	64·3	104·1	156·5	234·5	351	497
0·5	45·4	68·8	111·5	169·0	255	379	537
0·6	48·3	72·6	117·2	183	276	413	573
0·7	50·1	76·2	121·0	195·5	290	426	596
0·8	50·8	78·8	124·0	200·5	297	429	601
0·9	49·2	77·2	122·5	196	288·5	414	587
1·0	45·8	74·9	113·0	180·5	269·5	395	552

14. Benzol-Methylacetat.

N $C_3H_6O_2$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°
0	26·9	46·2	76·9	122·3	186·7	275·6	394	755
0·1	32·3	56·4	93·7	151·4	225·3	331·5	473	905
0·2	40·2	64·7	109·6	177·8	261·2	377·3	542	1032
0·3	46·8	73·1	123·7	197·6	292·1	417·5	606	1142
0·4	50·4	81·3	136·4	214·2	315·8	456·4	662	1246
0·5	54·1	87·9	148·2	229·3	335·9	488·2	713	1340
0·6	57·2	92·5	159·3	243·7	354·3	517·4	752	1420
0·7	58·2	97·9	165·8	252·9	371·7	541·5	787	1488
0·8	60·5	102·3	170·1	261·2	385·9	564·1	814	1543
0·9	61·9	106·7	171·4	268·3	398·2	585·6	840	1592
1·0	64·1	108·2	173·1	274·2	410·8	604·2	854	1620

15. Schwefelkohlenstoff-Chloroform.

N CS_2	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
0	62·6	102	162	253	370	754	1408
0·1	75·7	124·5	184	290	418	825	1528
0·2	88·8	140·0	216	324	463	887	1627
0·3	99·3	155	237	354	504·5	943	1711
0·4	106·5	169	255	377·5	537	992	1782
0·5	113·4	177·5	266	396	561	1038	1850
0·6	119·1	187·5	277	410·5	584	1077	1910
0·7	121·5	192	285·5	422	599·5	1106	1960
0·8	123·3	194·5	294	433	615	1128	1994
0·9	124·4	196·5	298	440	624	1147	2012
0·1	125·2	198	301	443	630	1162	2025

16. Benzol-Schwefelkohlenstoff.

N CS_2	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
0	26·9	46·2	76·7	122	186	394	755
0·1	44·3	71·4	108	168	248	503	921
0·2	59·6	90·3	139	209	300	595	1067
0·3	71·9	105·8	166	244	349	681	1212
0·4	80·4	122·5	188	275·5	390	762	1343
0·5	91·3	137·8	207	306·5	432	838	1475
0·6	99·8	151	228	336	471	909	1597
0·7	109·0	162	245	361·5	512	982	1713
0·8	116·7	174·5	264	384	550	1045	1825
0·9	122·5	184	282	407	588	1107	1932
1·0	124·9	194	297	424·5	616	1165	2030

17. Benzol-Methylalkohol.

N CH_3OH	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
0	26·9	46·2	76·7	122	186	394	755	1344
0·1	36·4	66·8	106	167	270	622	1208	2150
0·2	44·1	79·6	128	209	335	742	1472	2658
0·3	48·5	84·7	138·5	221·5	354	802	1581	2845
0·4	48·8	86·8	143	227	360	811	1611	2875
0·5	49·1	88·7	145	230	363	816	1627	2889
0·6	49·2	89·1	145	231	365	827	1631	2894
0·7	48·6	88·4	144	229	362	824	1622	2884
0·8	48·3	86·7	141	227	350	782	1581	2837
0·9	44·2	76·4	124	207	319	718	1490	2723
1·0	31·9	55·2	95	162·5	257	601	1263	2464

18. Benzol-Propylalkohol.

N C_3H_8O	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
0	26·8	45·8	74·9	116·0	180·5	269·5	395	550
0·1	27·5	47·1	79·1	126·2	198	289	428	608
0·2	27·7	47·4	81·1	128·3	203	295	437	618
0·3	27·2	47·1	80·8	127·8	202	294	434	616
0·4	27·0	46·8	78·0	124·5	196	289	423	608
0·5	26·5	45·7	75·1	119·2	188	280	410	590
0·6	25·9	44·2	72·2	114·5	178·5	278	393	566
0·7	24·9	40·0	65·5	106·3	166	271	368	532
0·8	23·2	34·2	56·8	92·6	149	225	331	474
0·9	18·1	24·3	42·2	69·5	121	182	276	391
1·0	3·4	7·7	15·0	28·1	52·0	88·5	153	249

19. Aceton-Schwefelkohlenstoff.

N CS_2	0°	10°	20°	30°	35°
0	69	112·5	180·5	282·5	347·5
0·1	120·5	190	286	418	508
0·2	137	216	325	476	571
0·3	146	230	349	513	615
0·4	152	241	367	540	644
0·5	156	249	378	558	664
0·6	159	254	382	566	671
0·7	158·5	253·5	381	565	667
0·8	157·5	251·5	371	551	654
0·9	148	233	353	530	618
1·0	125·5	194·5	294·5	435	522·5

20. Chloroform-Aceton.

N $CHCl_3$	0°	10°	20°	30°	40°	50°
0	69·2	113·2	181·0	283	420·5	619
0·1	65·1	105·7	170	266	402	581
0·2	61·5	98·3	160	252	376	546
0·3	57·5	91·8	150	237	352	509
0·4	54·2	83·9	141	221	329	485
0·5	53·2	81·2	133·5	209	320	471
0·6	53·5	83·2	135	213	321	476
0·7	54·0	86·4	138·5	222	328	489
0·8	55·8	90·7	147	232	342	508
0·9	58·0	95·8	152	243	352	522
1·0	61·1	101·4	160	253	368	539

21. Äther-Chloroform.

N $CHCl_3$	0°	10°	20°	30°
0	187·3	293	443	649·5
0·1	168	262	404	592
0·2	151	236	364	533
0·3	137	213	330	484
0·4	122	192	299	440
0·5	109	174	268	396
0·6	100	154	240	355·5
0·7	89	137	216	321
0·8	79	124	196	288
0·9	70	110	178	264
1	61	101·5	163	253

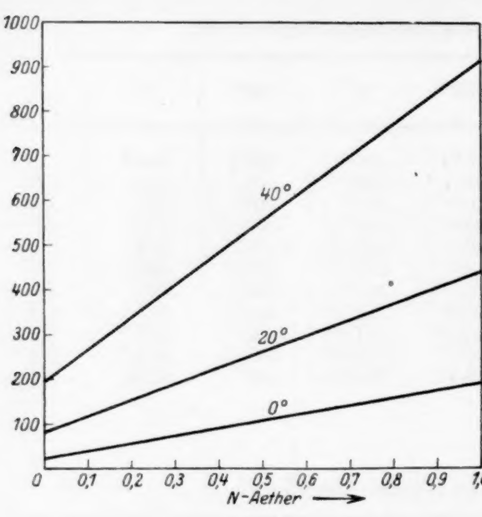


Fig. 1.

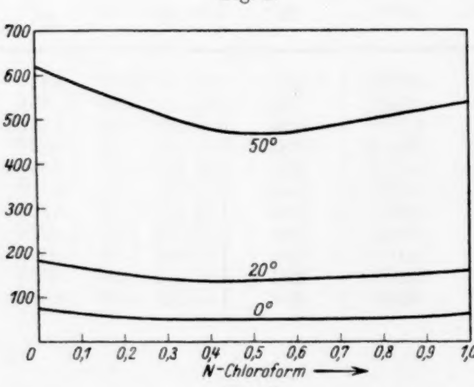


Fig. 2.

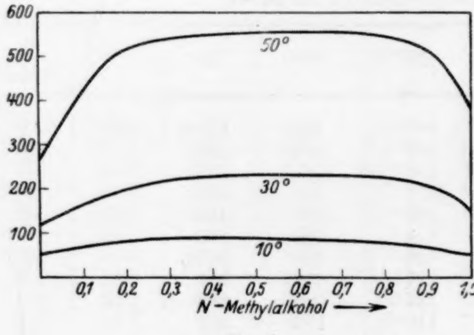


Fig. 3.

§ 10. Verlauf der Dampfdruckkurven.

Zur Veranschaulichung des Verlaufs der Kurven dienen die folgenden drei Figuren, die den drei Hauptfällen der Dolezalekschen Theorie entsprechen. Ein Beispiel für die Kurvenform *A* (ideale Gemische) haben wir in dem Gemisch Äther-Benzol (Fig. 1). Hier haben wir bei allen Temperaturen Gerade. Fig. 2 (Aceton-Chloroform) gibt ein Beispiel für die Kurvenform *B*. Indem sich nach Dolezalek eine Verbindung zwischen Aceton und Chloroform bildet, deren Dampfdruck sehr klein ist, ist die Kurve nach unten konvex. Fig. 3 — Benzol-Methylalkohol — stellt die Kurvenform *C* dar; indem der Methylalkohol, der ganz oder zum Teil polymerisiert ist, zerfällt, entstehen durch Zerfall der Doppelmoleküle einfache Moleküle, von denen die letzteren eine Erhöhung des Dampfdrucks bewirken. Infolgedessen verläuft die Tensionskurve stets oberhalb der geraden Verbindungslinie.

Um einen Anhalt über den Verlauf der Kurven zu geben, habe ich die folgende Tabelle berechnet; in der-

selben bedeutet π der gemessene Dampfdruck und P der nach der Mischungsregel berechnete. Um Platz zu sparen, gebe ich nicht die einzelnen Werte, sondern nur die $\frac{\pi}{P}$-Werte für 0·5 Mol. Hier sind die Abweichungen von der Mischungsgeraden im allgemeinen am grössten.

Die folgende Tabelle 4 enthält in der ersten Spalte die laufende Nummer der Mischung (siehe S. 235); es bezieht sich also Nr. 1 auf die Mischung Benzol-Äthyläther, Nr. 2 auf Toluol-Tetrachlorkohlenstoff usw.

Tabelle 4.

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
1	0·987	0·993	1·004	0·977	0·987	—	0·994	—	—
2	1·06	1·02	0·974	0·997	0·979	0·994	1·00	—	—
3	1·00	0·998	0·992	1·01	1·01	1·01	1·01	0·999	1·000
4	0·980	1·04	1·03	1·02	1·03	1·02	1·03	1·04	—
5	0·967	1·00	1·06	1·07	1·08	1·04	1·03	1·02	1·02
6	1·04	1·04	1·03	1·00	1·01	1·02	1·03	—	—
7	—	1·39	1·43	1·39	1·42	1·35	1·31	—	—
8	1·05	1·00	1·02	1·01	1·05	1·05	1·04	—	—
9	1·03	1·01	1·01	1·07	1·06	1·04	1·01	—	—
10	1·00	0·997	0·998	1·00	—	—	—	—	—
11	1·00	1·00	0·983	0·960	0·970	0·962	0·973	0·974	0·974
12	1·09	1·02	1·04	1·04	1·04	1·03	1·02	1·02	—
13	—	1·72	1·55	1·66	1·55	1·55	1·55	—	—
14	1·19	1·13	1·17	1·16	1·13	1·11	1·14	1·13	—
15	1·21	1·18	1·15	1·14	1·12	—	1·08	1·08	—
16	1·20	1·15	1·11	1·12	1·08	—	1·07	1·06	—
17	1·67	1·75	1·69	1·62	1·64	—	1·64	1·61	1·52
18	1·75	1·71	1·67	1·66	1·66	1·57	1·53	—	—
19	1·60	1·62	1·59	1·56	—	—	—	—	—
20	0·817	0·757	0·789	0·780	0·812	0·814	—	—	—
21	0·919	0·883	0·885	0·878	—	—	—	—	—

Bei einem geradlinigen Verlauf der Kurve ist $\frac{\pi}{P}$ gleich 1; bei einem konkaven grösser als 1, bei einem konvexen kleiner als 1.

§ 11. Prüfung der Dolezalekschen Theorie auf Grund der Dampfdruckkurven.

Wie auf S. 229 erwähnt, bieten sich zwei Wege, um die Dolezaleksche Theorie zu prüfen:

1. Ist eine Flüssigkeit A monomolekular und gibt sie mit B, C usw. gerade Dampfdruckkurven, so sind auch B, C usw. monomolekular. Es muss dann auch die Tensionskurve des Gemisches von B

und C eine Gerade, oder falls sich eine Verbindung bildet, konvex sein. Auf keinem Fall darf sie konkav sein, da diese Kurvenform nur auftritt, wenn die eine oder beide Flüssigkeiten polymerisiert sind.

2. Bei der Erwärmung müssen die geraden Dampfdruckkurven im wesentlichen Gerade bleiben (kleine Abweichungen können auf die Nichtgültigkeit der Gesetze von Boyle-Marriotte und Gay-Lussac zurückgeführt werden). Die Kurvenformen, die bei tieferer Temperatur konvex oder konkav sind, müssen beim Erwärmen Gerade werden, da die angenommene Verbindung zwischen den Bestandteilen sich bei höherer Temperatur nicht bildet bzw. die bei niederen Temperaturen existierenden Doppelmoleküle beim Erwärmen zerfallen, so dass schliesslich alle Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen aus Einfachmolekülen bestehen, die beim Mischen Gerade geben müssen.

Im nachfolgenden sollen diese Folgerungen geprüft werden. Ich beginne mit 1. Nach Dolezalek geben zwei monomolekulare Stoffe Gerade. Um also zu entscheiden, ob eine Flüssigkeit B monomolekular ist, muss man sie mit einer sicher als monomolekular erkannten Flüssigkeit A (der Normalsubstanz) mischen und die Dampfdrucke dieser Gemische messen. Bei einem geraden Verlauf ist auch B monomolekular.

Es erhebt sich zunächst die Frage, welche Flüssigkeit sicher monomolekular ist? Da wir kein Mittel haben, um den Molekularzustand im flüssigen Zustand zu bestimmen, so bleibt nichts übrig, als willkürlich eine bestimmte Flüssigkeit als Normalflüssigkeit festzulegen. Dolezalek und seine Schüler haben anfangs das Benzol als Normale gewählt, später als sich einige Unstimmigkeiten zwischen den Versuchen und Rechnungen ergaben wurde angenommen, dass auch dieser Stoff bei tiefen Temperaturen sich polymerisiere. Dafür wurde jetzt Äther gewählt. Ich verfahre somit im Sinne der Dolezalekschen Schule, wenn ich den Äther als Normale nehme und ihn meinen folgenden Rechnungen und Betrachtungen zugrunde lege. Ferner werde ich vorläufig nur die Kurven bei tiefen Temperaturen bis 30° in Betracht ziehen. Innerhalb der Grenzen von 0° bis 30° gelten sicher die Gasgesetze, welche die Grundlage der Dolezalekschen Theorie bilden.

Die Gemische Äther-Benzol geben Gerade, also ist Benzol sicher zwischen 0° und 30° monomolekular, — selbst bei 70° sind die Abweichungen von der Geraden ganz minimal. Ebenso geben Benzol-Toluol, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff Gerade; also sind Toluol und Tetra-

chlorkohlenstoff ebenfalls monomolekular[1]). Die Mischungen dieser beiden Stoffe müssen also, falls sich keine Verbindung bildet, ebenfalls gerade Dampfdruckkurven liefern. Dies ist auch tatsächlich der Fall und wird somit die Dolezaleksche Theorie in diesem Fall bestätigt.

Äther-Äthylacetat gibt eine Gerade, also ist Äthylacetat monomolekular. Die Dampfdrucke der Gemische von Methylacetat und Äthylacetat verlaufen ebenfalls gerade, also ist auch Methylacetat monomolekular. Man müsste somit nach Dolezalek auch bei den Gemischen, Benzol-Methylacetat und Benzol-Äthylacetat einen geraden Dampfdruckverlauf erwarten, tatsächlich verlaufen sie aber konkav. Die Äthergemische geben somit für diese Ester das normale einfache Molekulargewicht; die Benzolgemische zeigen an, dass sie assoziiert sind. Die Dolezaleksche Theorie versagt somit hier. Hierzu kommt, dass nicht nur monomolekulare Flüssigkeitsgemische gerade Dampfdruckkurven liefern, sondern auch assoziierte. Die Dampfdruckkurven von Methylalkohol-Äthylalkohol und von Methylalkohol-Propylalkohol sind ebenfalls Gerade, trotzdem diese Flüssigkeiten sicher assoziiert sind. Aus dem geraden Dampfdruckkurven ist somit aus der Dolezalekschen Theorie nichts über den Molekularzustand der reinen Flüssigkeit zu schliessen.

Wie erwähnt, müssen nach Dolezalek 1. die monomolekularen Mischungen Gerade liefern, die auch bei höheren Temperaturen Gerade bleiben, und 2. die Konvexen und Konkaven bei Erhöhung der Temperatur sich der Geraden nähern, d. h. die $\frac{\pi}{P}$-Werte müssen um so näher bei 1 liegen, je höher die Temperatur ist. Überblickt man in Tabelle 4 die horizontalen Reihen bei den monomolekularen Stoffen z. B. den Gemischen 1. Benzol-Äthyläther, 2. Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, 4. Äthylacetat-Methylacetat, 5. Benzol-Toluol, 8. Äthylacetat-Amylacetat, 10. Äther-Äthylacetat, 12. Toluol-Schwefelkohlenstoff, so erkennt man, dass die Werte bei niederen und höheren Temperaturen tatsächlich sehr nahe bei 1 liegen, wie man das nach der Dolezalekschen Theorie erwarten sollte. Aber Mischung 3. Äthylalkohol-Methylalkohol, die beide sicher assoziiert sind, liefert ebenfalls Werte, die bei allen Temperaturen um 1 liegen. A. Schulze[2])

[1]) Selbst wenn die Dampfdruckkurven dieser Stoffe nicht absolute Gerade sein sollten, hat dies für die nachfolgende Betrachtung keine Bedeutung, denn es wären dann bei einem konkaven Verlauf einige Doppelmoleküle in der Flüssigkeit enthalten, deren Konzentration aber so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 109 (1922).

erklärt dies Verhalten dadurch, dass zu der Dissoziation sich noch eine gegenseitige Bindung der Moleküle gesellt, die die Dampfdrucke der Mischungen herabdrückt. Infolge der Übereinanderlagerung dieser beiden chemischen Vorgänge soll der geradlinige Verlauf der Dampfspannungen zustande kommen. Dass bei allen Temperaturen sich diese beiden Einflüsse gerade kompensieren, ist eine Annahme, die so unwahrscheinlich ist, dass sie nicht ernstlich in Betracht gezogen werden darf. Dazu kommt, dass das Gemisch 9. Methyl-Propylalkohol auch nahezu geradlinige Kurven liefert; geradlinige Dampfdruckkurven liefert auch das Gemisch Äthyl-Propylalkohol[1]. Will man nach A. Schulze annehmen, dass sich in allen diesen Fällen die beiden Einflüsse bei allen Temperaturen kompensieren, dann verzichtet man auf ein charakteristisches Kennzeichen, welches mono- und polymolekulare Flüssigkeiten unterscheiden soll. Denn dann kann man den geradlinigen Verlauf der Äther-Benzol-Kurven auch in gleicher Weise erklären, d. h. annehmen, dass beide assoziiert sind und die Dissoziation durch die Verbindungsbildung kompensiert wird. Jedenfalls — das zeigt der Versuch — sagt die Geradlinigkeit nichts über den Molekularzustand der reinen Flüssigkeiten aus.

Nach Dolezalek sollen zweitens die bei niederen Temperaturen konvexen und konkaven Kurven beim Erwärmen in Gerade übergehen. Überblickt man hieraufhin die horizontalen Reihen in Tab. 4, so erkennt man, dass dies der Fall ist; die $\frac{\pi}{P}$-Werte nähern sich bei Erhöhung der Temperatur ganz langsam dem Werte 1.

Die Tatsache, dass sich die $\frac{\pi}{P}$-Werte dem Werte 1 nähern, spricht zugunsten der Dolezalekschen Theorie. Aber es bleiben die Alkoholgemische, welche wegen der Konstanz der $\frac{\pi}{P}$-Werte der Theorie unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten. Denn man kann jetzt folgende Überlegung anstellen. Die Äthyl-Methylalkohol-Gemische geben bis zu den höchsten Temperaturen Gerade (vgl. Tabelle 4, Nr. 3). Nun sind sicher beide Alkohole nicht bei allen Temperaturen gleich assoziiert und ferner zerfallen sicher die Doppelmoleküle beim Erwärmen. Es muss daher eine Temperatur geben, bei der der eine Alkohol völlig in Einzelmoleküle zerfallen ist, während der andere noch Doppelmoleküle enthält; auch jetzt ist die

---

[1]) G. S. Parks und K. K. Kelley, Journ. phys. Chem. **29**, 727 (1925).

Tensionskurve noch eine Gerade, d. h. monomolekulare Flüssigkeiten können mit assoziierten ebenfalls gerade Dampfdruckkurven geben. Auch ist ja kein Grund, einzusehen, weswegen eine monomolekulare Flüssigkeit mit einer assoziierten nicht auch eine Gerade geben soll, da zwei assoziierte dies sicher tun. Selbst wenn man daher annimmt, dass Äther stets monomolekular ist, darf nicht aus dem geradlinigen Verlauf der Äther-Benzol-Kurve geschlossen werden, dass Benzol ebenfalls monomolekular ist. Aus dem geradlinigen Verlauf lässt sich nichts über den Molekularzustand der reinen Flüssigkeiten schliessen.

Stellt man sich auf den Grund der Dolezalekschen Theorie, so folgt aus der geringen Veränderlichkeit der $\frac{\pi}{P}$-Werte, dass die Additionsverbindungen recht stabil sind und sich auch bei höheren Temperaturen bilden und ebenso, dass die Doppelmoleküle beim Erwärmen nur sehr allmählich zerfallen. Ich sehe keinen Grund ein, weswegen man diese Annahmen nicht machen soll. Nimmt man sie an, dann dürfen aber nicht Abweichungen zwischen Rechnung und Erfahrung auf die enorm mit der Temperatur steigende Dissoziation der Doppelmoleküle bzw. der Verbindung zurückgeführt werden, wie dies z. B. Deutschmann (siehe S. 227) tut.

§ 12. Prüfung der Dolezalekschen Theorie auf Grund der Volumänderung und der Wärmetönung beim Mischen.

Um zu erkennen, ob eine Beziehung zwischen den entwickelten Wärmen, den Volum- und Dampfdruckänderungen besteht, habe ich die folgende Tabelle zusammengestellt; sie enthält in der ersten Spalte die laufende Nummer des Gemisches, in der zweiten die Stoffe, in der dritten die entwickelten Wärmen Q und in der vierten die Volumänderung. Die Angaben in diesen beiden letzten Spalten beziehen sich auf das Gemisch von 50%; hier sind die Abweichungen vom Mittel im allgemeinen am grössten. In der letzten Spalte stehen die $\frac{\pi}{P}$-Werte für 0·5 Mol bei 20°. Ich habe diese Temperatur gewählt, weil sie den Volum- und Wärmemessungen entspricht.

Überblickt man die Tabelle 5, so erkennt man keine Beziehung zwischen den Volumänderungen und dem Verlauf der Dampfdruckkurven. Bei Benzol-Äthyläther, die beide monomolekular sind, ist $\varDelta V = -60$; das Benzol-Methylalkohol-Gemisch gibt, trotzdem der Methylalkohol dissoziiert, eine kleinere Volumänderung von -14.

Tabelle 5.

		Q 50%	$\Delta V \cdot 10^4$ 50%	$\frac{\pi}{P}$ 20° für 0.5 Mol
1	Benzol-Äthyläther	0	— 60	1.00
4	Äthylacetat-Methylacetat	— 0.21	— 5	1.03
5	Benzol-Toluol	— 0.22	+ 10	1.06
6	Benzol-Tetrachlorkohlenstoff . .	— 0.25	+ 51	1.03
7	Benzol-Äthylacetat	— 0.36	+ 15	1.43
8	Äthylacetat-Amylacetat	— 0.45	+ 8	1.02
9	Methylalkohol-Propylalkohol . .	— 0.55	— 11	1.01
10	Äther-Äthylacetat	— 0.70	— 61	0.998
12	Toluol-Schwefelkohlenstoff . . .	— 1.13	+126	1.04
13	Benzol-Essigsäure	— 1.43	+120	1.55
14	Benzol-Methylacetat	— 1.51	+ 43	1.17
15	Schwefelkohlenstoff-Chloroform .	— 1.59	+ 53	1.15
16	Benzol-Schwefelkohlenstoff . . .	— 1.90	+ 95	1.11
17	Benzol-Methylalkohol	— 1.98	— 14	1.69
18	Benzol-Propylalkohol	— 2.93	— 52	1.67
19	Aceton-Schwefelkohlenstoff . . .	— 5.00	+140	1.59
2	Toluol-Tetrachlorkohlenstoff . .	+ 0.076	+110	0.974
3	Äthylalkohol-Methylalkohol . . .	+ 0.086	+ 5	0.992
20	Chloroform-Aceton	+ 5.56	— 20	0.789
21	Äther-Chloroform	+ 6.34	—190	0.885

Eine Beziehung zwischen den Mischungswärmen und den Volumänderungen besteht auch nicht. Die beiden Deutschmannschen Sätze (S. 225) gelten nicht.

Auf die Mischungswärme genügt es, mit ein paar Worten zurückzukommen, da ich in Abh. II bereits das Wichtigste vorweggenommen habe. Nach Dolezalek und Cassel gelten die folgenden Grundannahmen:

I. Monomolekulare Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander reagieren, entwickeln, wenn sie sich bei konstantem Druck vermischen, keine Mischungswärme.

II. Alle Abweichungen von dem durch I gekennzeichneten Verhalten sind durch chemische Vorgänge beim Mischen bedingt.

Grundannahme I lässt sich weder beweisen noch widerlegen, da wir nicht wissen, welche Flüssigkeiten monomolekular sind und wenn Wärme entsteht bzw. gebunden wird, werden die Anhänger Dolezaleks dies als ein Kennzeichen dafür ansehen, dass sich eine Verbindung bildet bzw. eine Dissoziation eingetreten ist, woraus dann weiter hervorgeht, dass die eine oder beide Flüssigkeiten Polymoleküle enthält. Der Satz I lässt sich jedenfalls nicht umkehren: Tritt keine Wärme

beim Mischen auf, so sind beide Flüssigkeiten monomolekular und es bildet sich auch keine Verbindung zwischen ihnen. Klein ist Q bei Benzol-Äthyläther, Benzol-Toluol usw., die nach Dolezalek monomolekular sind, aber ebenso klein ist Q bei Äthylalkohol-Methylalkohol, Methylalkohol-Propylalkohol usw., die sicher assoziiert sind. Es ist daher gänzlich unstatthaft, wenn die Anhänger der Dolezalekschen Theorie aus Q einen Schluss auf den Molekularzustand der Flüssigkeit ziehen. Da Gase beim Mischen Wärme entwickeln, ohne dass sich eine chemische Verbindung bildet, so muss dies erst recht bei Flüssigkeiten der Fall sein (siehe Abh. II).

Eine Regelmässigkeit ergibt sich aus Tabelle 5: Ist die Dampfdruckkurve konkav, so wird Wärme gebunden, ist sie konvex, so wird Wärme frei. Nur Äther-Äthylacetat macht eine Ausnahme, hier liegt aber der $\frac{\pi}{P}$-Wert 0·998 so nahe an 1, dass er unbedenklich $= 1$ gesetzt werden darf; wahrscheinlich ist er sogar etwas grösser als 1.

§ 13. Schluss.

Im vorhergehenden habe ich die Dolezaleksche Theorie eingehend besprochen. Nach meiner Meinung ist sie nicht haltbar; aber sie enthält einen richtigen Kern; ich halte es auch für wahrscheinlich, dass die konkaven Dampfdruckkurven eine Dissoziation der assoziierten Flüssigkeiten und die konvexen eine Verbindungsbildung anzeigen. Ähnliche Vorstellungen sind bereits vor Dolezalek von anderen, z. B. von W. Ostwald ausgesprochen worden. Die Theorie führt aber zu zahlreichen Unstimmigkeiten, die man bisher durch willkürliche Annahmen — Dissoziation und Verbindungsbildung — zu beseitigen versucht hat. Aber diese Annahmen stehen wieder untereinander vielfach in Widerspruch. Ich glaube ferner bewiesen zu haben, dass aus der Theorie nichts Sicheres über den Bau der reinen Flüssigkeitsmoleküle geschlossen werden darf und dass somit die Reaktionsgleichungen, welche Dolezalek und seine Schüler zur Grundlage ihrer Rechnungen machen, in der Luft schweben.

Ob sich der brauchbare Kern der Theorie so herausschälen lässt, dass er widerspruchsfrei die Versuche widergibt, muss die Zukunft zeigen. Ich hoffe hierauf in meiner nächsten Arbeit zurückzukommen.

Münster i. W., Physikalisches Institut.
Februar 1926.

Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoff in nichtwässerigen Lösungen.

Von

Walter W. Lucasse.

(Aus dem Englischen übertragen.)

(Eingegangen am 19. 1. 26.)

Durch Berücksichtigung der Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels mit veränderter Konzentration des Elektrolyten ist es Hückel kürzlich gelungen, die Theorie von Debye und Hückel[1]) über die Aktivität starker Elektrolyte für konzentrierte Lösungen zu erweitern[2]), und er hat die verschiedenen, von der Theorie geforderten Beziehungen bei einer Reihe wässeriger Elektrolytlösungen bestätigt gefunden. Harned[3]) hat die Beziehungsgleichung zwischen Aktivitätskoeffizient und Konzentration an zahlreichen Salzen geprüft und nicht nur für wässerige, sondern auch für salzsaure Lösungen von Chloriden ein- und zweiwertiger Metalle vollkommene Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten für den Aktivitätskoeffizienten gefunden.

Durch Anwendung der Gleichungen auf Lösungen von Elektrolyten in anderen als wässerigen Lösungsmitteln kann auch noch der Einfluss der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Leider gibt es für diesen Konzentrationsbereich in nichtwässerigen Lösungsmitteln keine Messungen von ausreichender Genauigkeit; die Auswertung der vorhandenen Messungen kann wohl einen Hinweis auf die Grössenordnung der in Frage kommenden Konstanten liefern, aber keinen Beweis für die Gültigkeit der Gleichung für dieses System. Doch gibt es immerhin eine Anzahl von Messungen über die elektromotorische Kraft von galvanischen Ketten mit Salzsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, aus denen man auf den Gültigkeitsbereich der Gleichung schliessen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde die Gleichung auf Messungen von Salzsäure in Glycerin-Wasser-

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923); **25**, 97 (1925).
[2]) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926).

Gemischen, in Äthylalkohol, in Alkohol-Wasser-Gemischen und in Methylalkohol angewandt.

Für einen Elektrolyten, der in zwei einwertige Ionen gespalten ist, lautet die Gleichung, die den Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Konzentration angibt:

$$\log \gamma = -\frac{A\sqrt{2c}}{1+\alpha\sqrt{2c}} + B\,2c - \log(1 + 0{\cdot}002\, m\, M_0). \quad (1)$$

Dabei ist γ der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten, m seine Konzentration in Molen auf 1000 g des Lösungsmittels, c die Konzentration in Molen auf 1 Liter der Lösung und daher $2c$ die Konzentration der Ionen in Mol/Liter. M_0 ist das mittlere Molekulargewicht des Lösungsmittels, A, α und B sind Konstanten. Bei konstanter Temperatur hängt A nur von der Natur des Lösungsmittels ab und ist durch die Gleichung gegeben

$$A = \frac{4343\,\varepsilon^2}{2\,D_0 k T}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}\frac{N}{1000}}, \quad (2)$$

wobei ε die Elementarladung bedeutet ($4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$), k die Boltzmannsche Konstante ($1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$), N die Avogadrosche Zahl ($6{\cdot}06 \cdot 10^{-23}$). T ist die absolute Temperatur und D_0 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Konstante α hängt mit dem mittleren Durchmesser der Ionen zusammen und B mit der Dielektrizitätskonstanten der Lösung.

Tabelle 1. Konstanten für Chlorwasserstoff.

Lösungsmittel	D_0	A	α	B	$a \cdot 10^8$	$2\,\delta$
Wasser	78·8	0·357	0·940	0·0713	4·05	26·26
1 Molprozent Glycerin . .	76·0	0·374	1·083	0·0673	4·59	28·30
5 „ „ . .	66·9	0·452	1·429	0·0655	5·68	29·90
50 „ Äthylalkohol	37·1	1·095	1·301	0·1230	3·85	12·16
Äthylalkohol	25·2	1·956	1·823	0·0191	4·45	1·64
Methylalkohol	30·3	1·484	1·390	0·1442	3·72	6·94

In Tabelle 1 sind die Konstanten angegeben, die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in den verschiedenen Lösungsmitteln nach Gleichung (1) benützt wurden. Die Werte für α und B wurden in Anlehnung an Hückel[1]) aus jenen Messungen gewonnen, denen in den folgenden Tabellen die eingeklammerten Werte für den Aktivitätskoeffizienten entsprechen.

[1]) a. a. O., S. 123.

Die in der Tabelle 1 angegebenen und in der Berechnung durchwegs verwendeten Werte für A wurden erhalten, indem der von Hückel für Wasser gefundene Wert 0·354 als gegeben angesehen und in die Gleichung

$$A = \frac{247 \cdot 48}{(D_0)^{3/2}}$$

eingesetzt wurde. Die Werte für $a \cdot 10^8$ bedeuten die mittleren Ionendurchmesser und sind nach Hückels Gleichung (95c) berechnet, nur mit kleinen Abänderungen, die den verschiedenen Dielektrizitätskonstanten entsprechen. Die unter 2δ angeführten Zahlen geben die Änderung der Dielektrizitätskonstanten bei Zufügung eines Mols Säure zu einem Liter Lösung an und sind mit Hilfe der Gleichung (95b), wobei die Konstanten im Einklang mit den verschiedenen Dielektrizitätskonstanten variiert sind, aus den Werten bei einfach molarer Säurekonzentration (mit Ausnahme der Lösung in Methylalkohol, wobei $0 \cdot 1155 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ verwendet wurden) berechnet. Man sollte erwarten, dass die Werte für 2δ mit abnehmender Dielektrizitätskonstante sinken, wie denn auch tatsächlich bei den Lösungen in Wasser und Alkohol die Werte für 2δ stärker abnehmen als die Dielektrizitätskonstanten selbst. Bei den Glycerin-Wasser-Gemischen finden wir hingegen eine schwache Zunahme, die aber mit der steigenden Glycerinkonzentration nicht entsprechend wächst. Diese Zunahme scheint mir nicht auf einer zufälligen Auswahl fehlerhafter Werte für die Dielektrizitätskonstanten der Gemische zu beruhen, sondern in der Eigenart dieser Gemische begründet zu sein, die sich ja auch deutlich, wie aus dem folgenden ersichtlich, in dem Unterschied des Verlaufs der elektromotorischen Kraft bei Glycerin-Wasser-Gemischen gegenüber Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen ausprägt.

Erwähnt sei noch, dass zum Vergleich in Tabelle 1 auch die Werte angeführt sind, die Scatchard[1]) aus seinen Messungen an wässerigen Salzsäurelösungen berechnet hat.

Die Glycerin-Wasser-Gemische.

Es wurden bei $25 \pm 0 \cdot 01^\circ$ die elektromotorischen Kräfte in Ketten gemessen, deren Schema hier folgt:

$$H_2 \mid HCl \mid AgCl \mid Ag.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2098 (1925). Scatchard hat auch die obige Gleichung auf die Messungen von Harned und Fleysher angewandt, aber in anderer Weise und mit etwas abweichenden Resultaten.

Die Säurekonzentration variierte dabei von 0·001 bis 4fach molar (Mole, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel) und die Messungen wurden in Gemischen mit 1 und mit 5 Molprozent Glycerin angestellt. Die dabei verwendete Zelle hatte in üblicher Weise die Form eines *H*, in dessen einen Arm die Silberchloridelektrode eintauchte, während in den andern Arm die Platinelektrode und ein Rohr zum Entweichen des Wasserstoffs hineinragten. Von unten her war in diesen Arm ein Rohr mit ausgezogener Spitze eingeführt, aus dem der Wasserstoff in kleinen Bläschen über die platinierte Platinelektrode perlte. Die Silber-Silberchlorid-Elektroden wurden nach der von Noyes und Ellis[1]) beschriebenen Weise hergestellt, wobei das Silber nach der Vorschrift von Lewis[2]) aus Silberoxyd gewonnen war. Das Silberchlorid wurde durch einen 5 Stunden währenden Strom von 0·004 Amp. in 0·75 norm. HCl auf der als Anode dienenden Silberelektrode niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass die Elektroden keine Fehlerquelle für die Messung der elektromotorischen Kraft wurden, prüften wir sie jedesmal nach ihrer Fertigstellung gegeneinander. Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir eine beträchtliche Anzahl solcher Elektrodenserien hergestellt. Die Wasserstoffelektroden bestanden aus platiniertem Platin und wurden nach jeder dritten oder vierten Bestimmung erneuert. Zwischen dem Gebrauch wurden die Elektroden in destilliertem Wasser aufbewahrt. Die Salzsäure wurde aus sehr reiner Säure durch Verdünnung auf etwa die Hälfte und erneute Destillation gewonnen. Die mittlere Fraktion wurde mit destilliertem Wasser verdünnt und der Gehalt durch Fällung mit Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt. Das verwendete Glycerin war ein hochwertiges Produkt und wurde von uns nicht weiter gereinigt, sondern sein Wassergehalt durch Dichtebestimmung festgestellt. Die Lösungen wurden stets so hergestellt, dass zu einer abgewogenen Menge der fraktionierten Salzsäure so viel destilliertes Wasser und Glycerin zugefügt wurden, als der gewünschten Konzentration entsprach, wobei das in der Säure und im Glycerin enthaltene Wasser in Rechnung gesetzt wurde. Bei allen Versuchen wurden die Lösungen noch am Tage ihrer Herstellung benutzt. Vor jeder Bestimmung wurden Gefäss und Waschflasche sorgfältig gewaschen und getrocknet, dann wurden die Elektroden in das Gefäss eingeführt und darin mehrmals mit der zu benutzenden Lösung ausgespült, um etwa den Elektroden anhaftendes destilliertes Wasser gänzlich zu entfernen.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 166 (1906).

Nach Einsenken des Elements in den Thermostaten und Anstellen des Wasserstoffstroms liessen wir etwa 5 Stunden verstreichen, um sicheres Gleichgewicht zu erzielen. Hernach wurden in einem Zeitraum von etwa $2^1/_2$ Stunden 4 bis 6 Ablesungen gemacht und das Mittel daraus genommen. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Ablesungen waren äusserst gering, selten mehr als ein paar Hundertstel Millivolt.

Tabelle 2. Lösungen in Glycerin von 1 Molprozent.

m	c	E	γ ber.	γ beob.	E_0
0·001	0·001009	0·57768	0·964	0·940*	0·22090
0·002	0·002017	0·54147	0·951	0·951	0·21960
0·005	0·005042	0·49590	0·926	0·924	0·21974
0·01	0·01008	0·46149	(0·902)	(0·902)	0·21959
0·02	0·02016	0·42758	0·872	0·873	0·21955
0·05	0·05038	0·38335	0·827	0·826	0·21968
0·1	0·1007	0·34951	0·792	0·798	0·21923
0·2	0·2009	0·31610	(0·764)	(0·764)	0·21958
0·28	0·2808	0·29933	0·756	0·756	0·21956
0·38	0·3803	0·28391	0·754	0·753	0·21969
0·5	0·4993	0·26966	0·758	0·755	0·21981
0·7	0·6962	0·25124	0·774	0·772	0·21975
1·0	0·9886	0·23039	(0·810)	(0·810)	0·21956
1·5	1·468	0·20412	0·890	0·901	0·21896
2	1·939	0·18298	0·987	1·019	0·21792
2·5	2·400	0·16486	1·099	1·161	0·21680
3	2·853	0·14793	1·226	1·345	0·21484
4	3·733	0·11840	1·526	1·792	0·21134

In Tabelle 2 sind die an Lösungen von verschiedenem Säuregehalt in Gemischen mit einem Molprozent Glycerin erhaltenen Resultate verzeichnet. In der ersten Spalte ist jedesmal m, die Konzentration der Säure in Grammolekülen auf 1000 g Lösungsmittel (1 Mol Glycerin + 99 Mol Wasser), angegeben, in der zweiten c, die Konzentration in Grammäquivalenten auf 1 Liter der Lösung bezogen. c wurde aus m nach der annähernd gültigen Gleichung

$$c = \frac{m}{\frac{1}{d_0} + km} \tag{3}$$

berechnet, wobei k eine Zahl ist, die etwas mit der Konzentration variiert, hier aber mit dem konstanten Wert 0·02 eingesetzt wurde. Der Wert für die Dichte des Lösungsmittel d_0 wurde einer Zusammenstellung[1]) der Resultate von Henkel und Roth und von Drucker

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1912.

entnommen. Unter E sind die Werte für die elektromotorische Kraft des Elements angegeben, und zwar nach der bekannten Formel auf trocknen Wasserstoff von 1 Atm. bezogen. Da der Dampfdruck von Glycerin-Wasser-Gemischen nicht bekannt ist und noch weniger der Dampfdruck von salzsauren Lösungen solcher Gemische, wurde er für diese Korrektur näherungsweise unter der Annahme berechnet, dass das Raoultsche Gesetz auf diese Gemische anzuwenden sei und der Einfluss der Säure auf den Dampfdruck vernachlässigt werden könne. Alle Messungsergebnisse sind in der Tabelle angeführt; wurde mehr als eine Bestimmung bei der gleichen Konzentration ausgeführt, so ist hier der Mittelwert angegeben. Für eine solche Kontrollbestimmung wurde das Element vollkommen erneuert, stets mit anderen, frisch bereiteten Lösungen gearbeitet und meist auch mit anderen Elektroden. Für Konzentrationen, wo m grösser als 0·01 war, waren die Schwankungen bei solchen Doppelbestimmungen sehr gering, meist unter 0·2 Millivolt; für kleinere Werte waren die Schwankungen etwas grösser.

In der vierten Spalte folgen die aus Gleichung (1) berechneten Werte für den Aktivitätskoeffizienten. Welcher Wert für D_0 eingesetzt werden soll, um die in der Gleichung auftretenden Konstanten zu berechnen, ist in unserem Fall nicht ohne weiteres zu entscheiden. Angaben von Dielektrizitätskonstanten für Glycerin-Wasser-Gemische finden sich in der Literatur bei Thwing[1]), doch weichen die von ihm angegebenen Werte für die reinen Komponenten stark von den sonst allgemein angenommenen ab. Die Kurve, die die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Zusammensetzung wiedergibt, zeigt einen singulären Punkt bei etwa 56 Gewichtsprozent Glycerin, der auf die Bildung eines Hydrats bei dieser Zusammensetzung schliessen lässt, und der deutlich zeigt, dass die Dielektrizitätskonstante dieser Gemische keine lineare Funktion von jener der beiden Komponenten ist. Doch ist andererseits die Abweichung von der Linearität bis zu 10% sehr gering und beträgt bei 25% Glycerin erst zwei Einheiten. Nun ist die Frage aber noch durch die Tatsache kompliziert, dass die Dielektrizitätskonstante des reinen Glycerins stark von der Wellenlänge abhängt. Da nun Hückel für reines Wasser den von Drude bei $\lambda = 75$ cm gefundenen Wert gewählt hat, haben wir uns entschlossen, auch für Glycerin den ebenfalls von Drude bei der gleichen Wellenlänge bestimmten Wert einzusetzen. Da diese Bestimmung bei 15° gemacht war, musste der Wert noch auf 25° reduziert werden, und zwar ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 286 (1894).

mäss der von Jezewski[1]) für dieses Intervall gefundenen Temperaturabhängigkeit. Wir setzen also **78·77** für Wasser und **22·9** für Glycerin ein, aus der Mischungsregel folgen dann leicht die Dielektrizitätskonstanten der Gemische. Aus den oben angeführten Gründen kann man aber auf diese Weise keine vollkommen genauen Werte für die Konstanten erhalten.

In der fünften Spalte sind die Werte für den Aktivitätskoeffizienten γ_1 aus der Gleichung

$$\Delta E = 0{\cdot}1163 \log \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2} \qquad (4)$$

berechnet. In dieser Gleichung bedeutet γ_2 den Aktivitätskoeffizienten für $m_2 = 0{\cdot}01$ (bzw. 0·009857 bei Methylalkohol) und ist aus Gleichung (1) berechnet. ΔE ist die Differenz der elektromotorischen Kraft für m_1 und m_2.

Es wurde dann der Versuch gemacht, eine bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten entlang der ganzen Kurve dadurch zu erzielen, dass die Konstanten aus den bei $m = 0{\cdot}01$, 0·2 und 4 erhaltenen Werten berechnet wurden. Selbstverständlich erhielt man dann in diesen Punkten vollkommene Übereinstimmung, im übrigen aber zeigte es sich, dass bis zu $m = 2$ die Übereinstimmung mit den früheren Konstanten besser war. Da nun die grösste Versuchsgenauigkeit zweifellos zwischen $m = 0{\cdot}01$ und $m = 1$ zu erreichen ist und auch die Anwendbarkeit der Gleichung (1) für diesen Bereich am sichersten, haben wir es vorgezogen, die nach der zuerst angeführten Weise berechneten Konstanten zu benützen, obzwar die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die Aktivitätskoeffizienten für $m = 2{\cdot}5$, $m = 3$ und $m = 4$ 5%, 9% und 15% betragen.

In der letzten Spalte sind die aus der Gleichung

$$E_0 = E + 0{\cdot}1183 \log \gamma m \qquad (5)$$

gefundenen Werte für E_0 angegeben, worin E die gemessene elektromotorische Kraft bei der Konzentration m bedeutet und γ den aus Gleichung (1) berechneten Aktivitätskoeffizienten.

Aus Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse und die berechneten Werte für Elemente von wechselndem Säuregehalt in Glycerin von 5 Molprozent ersichtlich. Die Spaltenbezeichnungen sind die gleichen wie in Tabelle 2 und die Werte sind in analoger Weise gefunden. Die in Klammern stehenden Zahlen müssen definitionsgemäss in jeder Serie bei

[1]) Journ. phys. radium **3**, 293 (1922).

Tabelle 3. Lösungen in Glycerin von 5 Molprozent.

m	c	E	γ ber.	γ beob.	E_0
0·001	0·001049	0·56812	0·957	0·908*	0·21096
0·002	0·002097	0·53232	0·941	0·912*	0·20991
0·005	0·005243	0·48600	0·913	0·898	0·20911
0·01	0·01048	0·45115	(0·885)	(0·885)	0·20827
0·02	0·02096	0·41715	0·853	0·858	0·20800
0·05	0·05238	0·37299	0·805	0·810	0·20794
0·1	0·1046	0·33970	0·771	0·775	0·20803
0·2	0·2089	0·30614	(0·744)	(0·744)	0·20826
0·28	0·2919	0·28929	0·738	0·738	0·20827
0·38	0·3953	0·27360	0·737	0·738	0·20822
0·5	0·5189	0·25955	0·744	0·737	0·20874
0·7	0·7234	0·24073	0·762	0·760	0·20844
1·0	1·027	0·21969	(0·801)	(0·801)	0·20829
1·5	1·525	0·19281	0·884	0·901	0·20731
2	2·013	0·17112	0·984	1·030	0·20590
2·5	2·491	0·15224	1·098	1·190	0·20412
3	2·960	0·13510	1·227	1·385	0·20205
4	3·870	0·10369	1·530	1·914	0·19676

gleicher Konzentration identisch sein, aber auch sonst ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten zwischen $m = 0·01$ und $m = 1$ noch innerhalb der Fehlergrenzen. Bei den 1%igen Lösungen scheint aber allerdings die Übereinstimmung etwas besser zu sein und sich über einen etwas grösseren Bereich zu erstrecken als bei den 5%igen. Die mit einem Stern versehenen Zahlen sind augenscheinlich Versuchsfehler; da aber die durchschnittlichen Abweichungen von den Mittelwerten für diese Punkte nicht gross waren, erhellt aus den Ergebnissen, namentlich bei der Lösung von 5 Molprozent, dass die verwendete Elektrodenart bei starken Verdünnungen in Glycerin-Wasser-Gemischen keine richtigen Werte mehr gibt. Die Resultate unterhalb $m = 0·002$ bei den Gemischen von 1 Molprozent und unterhalb $m = 0·005$ bei den Gemischen von 5 Molprozent geben augenscheinlich keine verlässlichen Resultate, und es konnte daher aus den Versuchsergebnissen in diesem Gebiet auch nicht auf die Konzentration 0 extrapoliert werden.

Die äthylalkoholischen Lösungen.

Von Harned und Fleysher[1]) sind bei 25° in reinem Äthylalkohol und in Alkohol-Wasser-Gemischen von 50 Molprozent Wasser die elektromotorischen Kräfte von Elementen der Zusammensetzung

$$H_2 \mid HCl \mid AgCl \mid Ag$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 82 (1925).

bestimmt worden. Die von ihnen benutzten Elektroden waren nach der schon geschilderten Methode hergestellt, die Reinheit ihres Alkohols schätzen sie auf mindestens 99·90%. In den Tabellen 4a und 4b sind ihre Ergebnisse für die Lösungen in Alkohol von 50 Molprozent, bzw. in reinem Alkohol, wiedergegeben, sowie ferner die aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten errechneten Grössen. Die Spaltenbezeichnungen bedeuten dasselbe wie bei den Glycerin-Wasser-Lösungen und die darunter angeführten Werte wurden auch in analoger Weise erhalten[1]. Die in Tabelle 1 gegebenen Werte für D_0 wurden unter Zugrundelegung der Nernstschen Bestimmungen[2] erhalten.

Tabelle 4a. Lösungen in Äthylalkohol von 50 Molprozent.

m	c	E	γ ber.	γ beob.	E_0
0·001	0·0008590	0·5035	0·906	1·066	0·1435
0·002	0·001718	0·4765	0·872	0·902	0·1502
0·005	0·004294	0·4346	0·814	0·815	0·1518
0·01	0·008588	0·4028	(0·757)	(0·757)	0·1519
0·02	0·01717	0·3730	0·692	0·676	0·1531
0·05	0·04291	0·3333	0·598	0·586	0·1530
0·1	0·08575	0·3037	0·529	0·521	0·1527
0·2	0·1712	0·2733	(0·471)	(0·471)	0·1519
0·5	0·4258	0·2306	0·428	0·432	0·1514
1·0	0·8445	0·1931	(0·449)	(0·449)	0·1520
1·5	1·256	0·1657	0·504	0·510	0·1513
2·0	1·661	0·1441	0·581	0·582	0·1518
2·5	2·059	0·1234	0·679	0·697	0·1506

Tabelle 4b. Lösungen in Äthylalkohol.

m	c	E	γ ber.	γ beob.	E_0
0·001	0·0007851	0·3053	0·847	1·007	— 0·0581
0·002	0·001570	0·2770	0·795	0·873	— 0·0541
0·005	0·003925	0·2392	0·709	0·728	— 0·0507
0·01	0·007849	0·2109	(0·632)	(0·632)	— 0·0492
0·02	0·01570	0·1830	0·547	0·544	— 0·0490
0·0249	0·01954	0·1746	0.519	0·514	— 0.0488
0·0423	0·03319	0·1548	0·454	0·445	— 0·0483
0·05	0·03922	0·1484	0·433	0·426	— 0·0485
0·1	0·07838	(0·1227)	0·354	0·352	— 0·0490
0·1242	0·09731	0·1153	0·332	0·327	— 0·0485
0·1782	0·1395	0·1011	0·296	0·300	— 0·0501
0·2	0·1565	0·0977	(0·286)	(0·286)	— 0·0493
0·4437	0·3459	0·0707	0·224	0·218	— 0·0479
1·0	0·7729	0·0398	(0·177)	(0·177)	— 0·0492
1·0501	0·8110	0·0398	0·174	0·168	— 0·0475
1·4807	1·136	0·0252	0·159	0·159	— 0·0491
3·6215	2·690	— 0·0179	0·129	0·150	— 0·0570

[1]) Für die Lösung $m = 0·1$ in Äthylalkohol hatten Harned und Fleysher den Wert für E nach dem Verlauf von E mit $a \log m$ interpoliert.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622 (1894).

In beiden Lösungsmitteln findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte für die Aktivität im Bereich von $m = 0{\cdot}01$ bis $m = 1$. Bei den Lösungen in 50%igem Alkohol erstreckt sich diese Übereinstimmung bis zu $m = 0{\cdot}005$, während bei den Lösungen von höherem Alkoholgehalt die Übereinstimmung im Konzentrationsbereich $m < 0{\cdot}01$ weniger befriedigend ist. Diese Abweichungen können, ebenso wie bei den Glycerinlösungen, auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückgeführt werden, die sich bei der Messung elektromotorischer Kräfte in sehr verdünnten Lösungen, namentlich bei nichtwässerigen Lösungsmitteln, ergeben.

Die Lösungen in Methylalkohol.

Nonhebel und Hartley[1]) haben bei 25° die Kette

$$H_2 \mid HCl \mid AgCl \mid Ag$$

in Methylalkohol untersucht und mit ihren Versuchsergebnissen eine sorgfältige Vergleichung der Milnerschen Gleichung mit der von Debye und Hückel vorgenommen; ihre Berechnungen scheinen eher die Milnersche Formel zu stützen. Es schien uns nun von Interesse, die Gleichung von Hückel auf ihre Ergebnisse in derselben Weise anzuwenden, wie dies bei den anderen Lösungsmitteln geschehen war. In Tabelle 5 sind ihre Ergebnisse und gleichzeitig auch die aus Gleichung (1) berechneten Werte dargestellt. Die Werte für c und E_0 wurden, wie schon angeführt, aus den Gleichungen (3), (4) und (5) erhalten. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die Gebiete zwischen den eingeklammerten Werten ist leicht ersichtlich. Die starke Abweichung der Werte bei den beiden grösseren Konzentrationen ist vielleicht durch Reaktion der Salzsäure mit dem Lösungsmittel unter Wasserbildung zu erklären.

Die von Nonhebel und Hartley berechneten Werte sind etwas niedriger als die aus unserer Berechnung folgenden und das Gleiche gilt auch für die Werte von Harned und Fleysher. Die für E_0 hier berechneten Werte zeigen etwa dieselbe Konstanz wie die aus der Milnerschen Gleichung berechneten, haben aber einen Durchschnittswert von 0·0109, während der von Nonhebel und Hartley berechnete 0·0205 beträgt. Diese Unstimmigkeit scheint auf einer ein wenig verschiedenen Definition der Aktivität zu beruhen. Nonhebel und Hartley verwenden die Gleichung $m\gamma = a = cf$, worin a die Aktivität, m und c die molare Konzentration, auf 1000 g Lösungsmittel bzw. auf

[1]) Phil. Mag. [6] **50**, 298, 729 (1925).

Tabelle 5. Lösungen in Methylalkohol.

m	c	E	γ ber.	γ beob.	E_0
0·0004955	0·0003897	0·3861	0·912	0·884	— 0·0096
0·001652	0·001299	0·3274	0·851	0·831	— 0·0100
0·002363	0·001858	0·3098	0·826	0·818	— 0·0107
0·002683	0·002110	0·3041	0·817	0·805	— 0·0105
0·002980	0·002343	0·2999	0·809	0·787	— 0·0098
0·003161	0·002485	0·2957	0·804	0·805	— 0·0113
0·004939	0·003884	0·2757	0·766	0·760	— 0·0108
0·005425	0·004266	0·2712	0·758	0·755	— 0·0111
0·007113	0·005593	0·2598	0·732	0·719	— 0·0103
0·009857	0·007750	0·2445	(0·699)	(0·699)	— 0·0112
0·01444	0·01135	0·2285	0·658	0·651	— 0·0107
0·01722	0·01354	0·2207	0·638	0·636	— 0·0110
0·01986	0·01561	0·2150	0·621	0·616	— 0·0108
0·02363	0·01858	0·2079	0·601	0·594	— 0·0107
0·02549	0·02004	0·2049	0·592	0·584	— 0·0106
0·04261	0·03349	0·1833	(0·532)	(0·532)	— 0·0113
0·04356	0·03423	0·1828	0·530	0·526	— 0·0108
0·05312	0·04174	0·1758	0·507	0·494	— 0·0099
0·07332	0·05759	0·1618	0·470	0·470	— 0·0112
0·07333	0·05760	0·1618	0·470	0·470	— 0·0112
0·07507	0·05897	0·1612	0·468	0·464	— 0·0108
0·09467	0·07434	0·1521	0·443	0·440	— 0·0108
0·1155	0·09067	0·1439	(0·423)	(0·423)	— 0·0112
0·4802	0·3748	0·0892	0·325	0·295	— 0·0062
0·5574	0·4346	0·0844	0·322	0·279	— 0·0038

1 Liter Lösung, bedeuten und γ und f die auf diese Konzentrationseinheiten bezogenen Aktivitätskoeffizienten. Aus den direkt erhaltenen Werten für f wurden dann E_0 und γ berechnet. In unserer Abhandlung hingegen haben wir diese Grössen durch die Gleichung $m\gamma = a = Nf$ verknüpft, in welcher die Bedeutung von m, γ, a und f die gleiche wie oben ist und N den Molenbruch bezeichnet. In unserer Berechnung wurde durch Einführung der Konzentration in die Gleichung für f direkt γ gefunden [Gleichung (1)]. Die aus diesen Werten von γ gefundenen Zahlen für E_0 müssen natürlich verschieden von jenen sein, bei denen die der Berechnung zugrunde liegenden Werte für die Aktivität cf gleichgesetzt waren. Dass die von Nonhebel und Hartley für E_0 berechneten Werte eine grössere Konstanz zeigen, wenn die Berechnung nach der Milnerschen Gleichung, als wenn sie nach der von Debye und Hückel geschah, muss nicht notwendig die Überlegenheit der ersteren bedeuten. Es ist möglich, dass in diesem Fall die experimentell gefundenen Werte sich ihrer Natur nach besser in eine Kurve dieser Form einfügen. Überdies kann man aus Berechnungen für Konzentrationen, die grösser als 0·01 norm. sind, über die Gültigkeit der in dieser Form verwendeten Gleichung von Debye und

Hückel nichts aussagen, da in ihrer Ableitung einige Faktoren, z. B. die Ionengrösse, näherungsweise vernachlässigt sind, die oberhalb der erwähnten Konzentration doch schon ins Gewicht fallen; ja, sogar bei noch geringeren Konzentrationen erzeugen diese Faktoren schon merkliche Effekte. Den besten Weg zur Prüfung der Anwendbarkeit der Gleichung zeigen vielleicht die in jeder Tabelle angegebenen Werte für E_0 an. Diese müssen überall dort, wo die Gleichung strenge Gültigkeit beansprucht, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konstant sein. Tabelle 6 gibt in der zweiten Spalte die Konzentrationsbereiche an, für die die in der dritten Spalte angeführten mittleren Werte für E_0 gelten. In der letzten Spalte sind für diesen Konzentrationsbereich die durchschnittlichen positiven und negativen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dem mittleren Wert verzeichnet. Wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die sich beim Arbeiten mit nichtwässerigen Lösungsmitteln ergeben, kann man diese Abweichungen zweifellos in allen Fällen als innerhalb der Versuchsfehler betrachten. Die Gleichung wurde in dem Konzentrationsbereich angewandt, in dem die grösste experimentelle Genauigkeit zu erwarten war. Unterhalb dieses Bereichs werden die Abweichungen grösser, da die experimentellen Schwierigkeiten mit zunehmender Verdünnung wachsen. Das Anwachsen der Abweichungen mit steigender Konzentration kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass bei der Ableitung der Gleichung verschiedene Vernachlässigungen gemacht werden, und dass sie auf Systeme angewandt wurde, denen noch gewisse Unsicherheiten anhaften, so bezüglich des Wertes der Dielektrizitätskonstanten, der Beziehung zwischen molarer und normaler Konzentration usw. Im Hinblick auf all diese Schwierigkeiten ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die fünf untersuchten Lösungsmittel auffallend gut.

Tabelle 6. Die Konstanz der Werte für E_0.

Lösungsmittel	Bereich	Mittleres E_0	Durchschnittliche Abweichungen vom E_0-Mittel
1 Molprozent Glycerin . .	0·01 — 1·0	0·21960	0·000106
5 Molprozent Glycerin . .	0·01 — 1·0	0·20825	0·000158
50 Molprozent Äthylalkohol	0·01 — 1·0	0·1523	0·00056
Äthylalkohol	0·01 — 1·0	— 0·0489	0·00045
Methylalkohol	0·009857 — 0·1155	— 0·0109	0·00027

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Hückelschen Gleichung wurden die Aktivitätskoeffizienten für Salzsäure in Lösungen von 1 und von 5 Molprozent Glycerin, von Äthylalkohol von 50 Molprozent, von reinem Äthylalkohol und von reinem Methylalkohol berechnet. Es wurde in allen Fällen über ein Gebiet von etwa $m = 0{\cdot}005$ bis $m = 1$ ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten gefunden, wobei allerdings die obere und untere Gültigkeitsgrenze einigermassen vom Lösungsmittel abhängen.

Philadelphia, Pa., U. S. A., University of Pennsylvania.

Untersuchungen über Mischungswärmen geschmolzener Metalle.

Von

A. Magnus und **M. Mannheimer.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 26.)

I. Einleitung.

Wenn für zwei Stoffe die van der Waalssche Zustandsgleichung gilt, so lässt sich die bei ihrem Vermischen zu erwartende Wärmetönung nach einer von J. J. van Laar und R. Lorenz aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleiteten Formel berechnen[1]).

Messungen derartiger Mischungswärmen wurden an binären Metalllegierungen vorgenommen, da deren Konstitution durch ihre auf verschiedene Weisen untersuchten Diagramme relativ gut definiert ist und weil es ein interessantes Problem schien, ob beim Legieren sich chemisch nicht vereinigender Metalle ein nennenswerter Effekt auftritt. Diese Mischungswärme bildet ausserdem ein Seitenstück zu dem von den genannten Forschern aufgestellten Massenwirkungsgesetz für kondensierte und zweiphasige Systeme[2]).

Über Bildungswärmen von Metallegierungen ist bereits verschiedentlich gearbeitet worden. Die erste systematische Untersuchung von Mischungswärmen geschmolzener Metalle rührt von D. Mazotto[3]) her, die mit den damaligen primitiven Hilfsmitteln ausgeführt, nicht die Zuverlässigkeit der heutigen Messtechnik besitzt. Qualitative Versuche in dieser Richtung hatten bereits sehr frühzeitig vorgenommen: Döbereiner[4]), welcher als erster eine Abkühlung beim Vermischen von Blei mit Wismut und von Wismut mit Zinn beobachtete, Regnault[5]), Phip-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **146**, 42 (1925); Proceedings, **25**, 7—10.

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **150**, 99, 329, 343 (1925); **145**, 239 (1925); **134**, 105 (1924); **138**, 285 (1924); Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 371 (1924); R. Lorenz, W. Fraenkel und A. Silberstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 247 (1923); **137**, 203 (1924).

[3]) Rendic. Ist. Lombard. (2) **18**, 165 (1885).

[4]) Ann. Chim. Phys. (2a) **32**, 134.

[5]) Compt. rend. **51**, 778 (1860).

son[1]) und schliesslich Person[2]), der eine Erwärmung beim Mischen flüssigen Bleis mit Wismut wahrnahm. Ausserdem sei erwähnt: die Arbeit von Roos[3]), der metallische Verbindungen untersuchte, die Arbeit von Tayler[4]), die sich mit eutektischen Legierungen befasst, die in den letzten Jahren publizierten Arbeiten von Biltz[5]), und schliesslich die Arbeit von v. Wartenberg[6]).

Alle diese neueren Untersuchungen beziehen sich jedoch nur auf den festen Aggregatzustand. Die Andeutung eines Experimentes zur Messung der Bildungswärme einer intermetallischen Verbindung im geschmolzenen Zustand findet sich bei Alterthum[7]), der damit jedoch nur qualitative Zwecke verfolgt. Wir befinden uns hier also auf vollkommenem Neuland; so genau man über feste Metalle orientiert ist, die schon aus technischen Interessen eingehend untersucht worden sind, so wenig wurde bisher über geschmolzene Metalle gearbeitet. Als hierher gehörig seien die Dichtemessungen von Bornemann und Sauerwald[8]) erwähnt, die Untersuchungen von Vicentini und Omodei[9]), Arpi[10]), Plüss[11]), sowie die Elektrolysen von Kremann[12]).

II. Die Messmethoden.

Zur Messung der Wärmetönung beim Mischen flüssiger Metalle wurden zwei Methoden verwandt, eine direkte und eine indirekte.

Bei der direkten Methode werden die Metalle in flüssigem Zustande zusammengegossen und die hierbei auftretende Temperaturänderung registriert. Die Wärmetönung ist dann gleich der Temperaturänderung der Mischung multipliziert mit deren Wasserwert inkl. Schmelzgefäss. Um diesen Wasserwert zu finden, bieten sich verschiedene Methoden dar, z. B. die Newtonsche Abkühlungsmethode, die Zuführung einer

[1]) Bull. Soc. Chim **5**, 243 (1866).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **24**, 146 (1848).

[3]) Roos, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 354 (1916).

[4]) Tayler, Phil. Mag. (5) **50**, 137 (1900).

[5]) W. Biltz und G. Hohorst, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 1 (1921); W. Biltz und C. Haase, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **129**, 141 (1923); W. Biltz und H. Wagner, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **134**, 1 (1924); W. Biltz und W. Holverscheit, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **140**, 261 (1924).

[6]) H. v. Wartenberg und L. Mair, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 443 (1914).

[7]) Zeitschr. f. Metallkunde **15**, 199 (1923).

[8]) Zeitschr. f. Metallkunde **14**, 145, 254 (1922); Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 85 (1923).

[9]) Beibl. Ann. d. Phys. **12**, 177 (1888).

[10]) Zeitschr. f. Metallogr. 1914.

[11]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **93**, 1 (1915).

[12]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **140**, 1 (1924).

bekannten Energiemenge etwa in Form elektrischer oder chemischer Energie oder auch die Entnahme einer bekannten Energiemenge, die zur Erwärmung eines eingetauchten Körpers gegebener Wärmekapaziät, eines sogenannten Kaloriphers, über ein bestimmtes Temperaturintervall dient. Für unsern Zweck wurde die letzte besonders bequeme Methode gewählt.

Bei der indirekten Methode lässt man die auf eine Temperatur T, die über dem Schmelzpunkt der beiden Komponenten liegt, erhitzten Metalle in ein Wasserkalorimeter fallen und bestimmt auf diese Weise den Unterschied des Wärmeinhalts der Komponenten und der Mischung zwischen der Anfangstemperatur T und der Endtemperatur T_0. Entmischen sich, was nach den neueren metallographischen Untersuchungen fast nie der Fall zu sein scheint, die Komponenten beim Erstarren vollständig, so dass bei der Temperatur T_0 die reinen Kristalle der einen Komponente neben den reinen Kristallen der andern Komponente gelagert sind, so ist der Energieinhalt der festen Legierung gleich der Summe der Energieinhalte der Komponenten. Man berechnet daher die gesuchte Wärmetönung nach der Formel:

$$U'_T = (n_1(u_1^T - u_1^{T_0}) + n_2(u_2^T - u_2^{T_0})) - (n_1 + n_2)(u_{12}^T - u_{12}^{T_0}),$$

worin n_1 die Anzahl der Mole der ersten Komponente, $u_1^T - u_1^{T_0}$ die Wärmeabgabe eines Mols an das Kalorimeter bedeutet und n_2 und $u_2^T - u_2^{T_0}$ die entsprechenden Grössen für die zweite Komponente und schliesslich $(n_1 + n_2)$ und $u_{12}^T - u_{12}^{T_0}$ die entsprechenden Grössen für die Legierung darstellen.

Treten jedoch im festen Zustande Mischkristalle auf, so müssen diese wieder zerstört und nach der Methode von Roos (loc. cit.) in Bromwasser gelöst werden oder nach der Methode von Tayler (loc. cit.) in Quecksilber. Dasselbe geschieht selbstverständlich auch mit den Einzelkomponenten. Die Differenz der Lösungswärmen $n_i \cdot L_i$ ist dann die Bildungswärme U_{T_0} der festen Metallegierung:

$$U_{T_0} = (n_1 . L_1 + n_2 \cdot L_2) - (n_1 + n_2) \cdot L_{12}.$$

Die gesuchte Wärmetönung U_T berechnet sich dann:

$$U_T = (n_1(u_1^T - u_1^{T_0}) + n_2(u_2^T - u_2^{T_0})) - (n_1 + n_2)(u_{12}^T - u_{12}^{T_0}) + U_{T_0},$$

wobei noch bemerkt werden muss, dass für sämtliche Wärmemengen in der Formel das positive Vorzeichen gilt, wenn der betreffende Vorgang im Sinne einer Temperaturerhöhung verläuft.

Für unsere Messung, bei der nur relativ kleine Effekte von der Grössenordnung 100 g cal./Mol zu erwarten sind, ist die Taylersche Methode die gegebene, da man nach der Roosschen die Differenz der

grossen Lösungswärmen in Bromwasser in Rechnung setzen müsste, während die Kleinheit der Amalgamierungswärmen und die geringe Wärmekapazität des Quecksilbers verhältnismässig unbedeutende Fehler im Resultat voraussehen lassen.

A. Direkte Methode.

a) Apparatur.

Als Thermostat bei höherer Temperatur erwies sich nach mancherlei Vorversuchen als geeignet ein mit Chromnickeldraht bewickelter elektrischer Widerstandsofen aus einem 6 mm dickwandigen Mannesmannrohr von 58 mm innerem Durchmesser. Die Länge des Ofens betrug etwa 90 cm. Gegen Ausstrahlung schützte ihn ein Mantel von Magnesia usta[1]. Als Verschluss diente ein Asbestschieferdeckel.

Als Kalorimetergefäss wurde ein dünnwandiger zylindrischer Eisentiegel von 36 mm Durchmesser, 64 mm Höhe und ungefähr 30 g Gewicht benutzt, welcher an zwei 0·3 mm starken Stahldrähten in den Ofen gehängt und durch 6 Stifte aus verdrillten Eisendrähten zentral gehalten wurde. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement Kupfer-Konstantan, dessen elektromotorische Kraft mit einem Spiegelgalvanometer gemessen werden konnte. Aus den Galvanometerausschlägen bei den üblichen Fixpunkten wie Eisschmelzpunkt, Wassersiedepunkt und den Schmelzpunkten von Zinn, Blei und Zink konnte für jeden Teilstrich der Skala die zugehörige Temperatur berechnet werden. Die kalten Lötstellen befanden sich durch Glasröhren isoliert in einem mit Wasser gefüllten Dewargefäss. Es wurde festgestellt, dass, wenn man die auf höhere Temperatur, etwa den Zinkschmelzpunkt, erhitzte Lötstelle des Thermoelements in schmelzendes Eis oder den Dampf siedenden Wassers brachte, sich nicht wieder der dieser betreffenden Temperatur entsprechende ursprüngliche Galvanometerausschlag einstellte, sondern ein etwas höherer, der erst nach einigen Stunden auf den Anfangswert sank. Es wurde deshalb als Eichpunkt stets derjenige Galvanometerausschlag betrachtet, der sich bei längerem Verweilen der Lötstelle bei der bezüglichen Temperatur konstant ergab.

Das eine, und zwar im allgemeinen das niedriger schmelzende, der zu mischenden Metalle wurde in dem Kalorimetergefäss geschmolzen, während zur Aufnahme des zweiten Metalls ein birnenförmiges Glasgefäss diente (siehe Fig. 1), das an der Seite mit einer Einbuchtung,

---

[1] Bei Wiederholung der Versuche würde es sich empfehlen, an die Enden des Ofens noch mit Heizdraht umwickelte Porzellanrohre von etwa 10 cm Länge anzusetzen, um die Ableitung nach den Enden zu verringern.

durch die ein Rührer hindurchgeführt werden konnte, versehen war. Oben an das Glasgefäss setzte sich ein 18 cm langes und 13 mm weites Glasrohr an, an dessen offenes Ende ein Messingring mit zwei angenieteten 30 cm langen und 1·7 mm starken Messingdrähten gekittet war, welch letztere zum Hochziehen des Gefässes dienten. Die Glasbirne hatte eine Länge von 85 mm und einen maximalen Durchmesser von 34 mm, so dass sie bequem in das Kalorimetergefäss passte. Unten war sie offen und konnte durch ein 50 cm langes Glasröhrchem mit angeblasenem Kügelchen, das in die Öffnung eingeschliffen war, verschlossen werden. Das Glasröhrchen diente gleichzeitig als Schutzrohr für das Thermoelement, dessen einer Draht durch Glaskapillaren gegen den zweiten isoliert war.

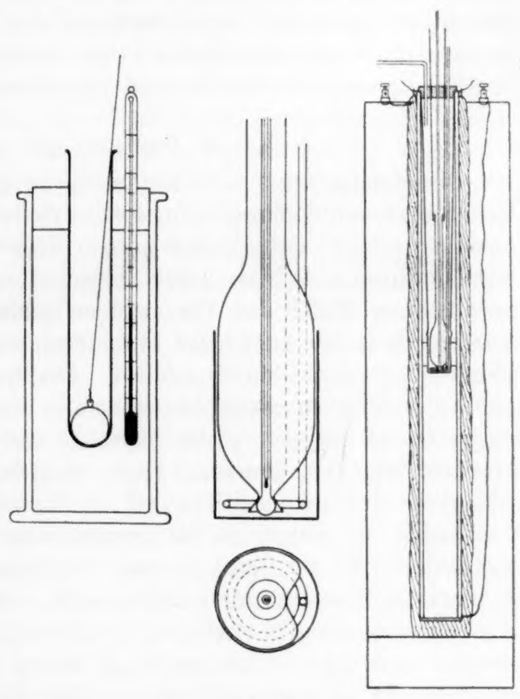


Fig. 1.

Es wurde anfangs ein Schraubenrührer aus Glas an einem 70 cm langen Glasstab benutzt, der durch einen kleinen Elektromotor betrieben wurde. Später wurde jedoch ein leichter zu handhabender Ringrührer aus Glas angewandt, hauptsächlich zum Zweck des leichteren Aufbaus der Versuchsanordnung und zur Vermeidung des häufigen Abbrechens des Rührers.

Das Kalorimetergefäss wurde durch erstmaliges Erhitzen auf tiefblaue Anlauffarbe oberflächlich oxydiert, um Verbinden des Eisen mit den Metallen zu verhindern. Dennoch am Ende eines Versuchs anhaftende Metallteile konnten teils mechanisch durch vorsichtiges Schaben, teils auf chemischem Wege durch Amalgamieren mit Quecksilber entfernt werden.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters mit den geschmolzenen Me-

tallen bei der Reaktionstemperatur wurde mit einem Kaloripher bestimmt, das aus einer 40 g schweren Kupferkugel bestand; die mittlere spezifische Wärme des Kupfers ist für die in Betracht kommenden Temperaturen bekannt und wurde zu 0·0957 angenommen. Das an einem 0·3 mm dicken Stahldraht hängende Kaloripher wurde ebenfalls durch Erhitzen oberflächlich oxydiert. Aufbewahrt wurde es in einem weiten Reagenzrohr, welches in der einen Öffnung eines doppelt durchbohrten Korkstopfens steckte, der einen mit Wasser gefüllten Stutzen verschloss; durch die zweite Bohrung des Korken ging ein Thermometer, mit dem die Wassertemperatur und damit die Anfangstemperatur des Kaloriphers vor dem Versuch abgelesen werden konnte.

b) Versuchsgang.

Die Metalle wurden in kleine Stücke geschnitten, die geeigneten Mengen, meist je ein Grammatom, von beiden abgewogen und das niedriger schmelzende Metall in den Eisentiegel, das andere in das birnenförmige Glasgefäss gefüllt, welches darauf unten mit der eingeschliffenen Kugel des Thermoelementschutzröhrchens verschlossen wurde. Hiernach wurde der Eisentiegel an den beiden Stahldrähten 45 cm tief in den Ofen eingehängt. Die Messingdrähte der Glasbirne, das Schutzröhrchen sowie der Glasrührer wurden dann durch die dafür vorgesehenen Bohrungen des Asbestschieferdeckels gesteckt, welcher, nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Metall im Eisentiegel geschmolzen war, in der Weise auf die Ofenöffnung gesetzt wurde, dass man zuerst den Rührer in das geschmolzene Metall eintauchte. Damit die Glasbirne bei der Berührung mit der Schmelze nicht sprang, musste sie erst 15 Minuten vorgewärmt werden. Zu diesem Zwecke wurde das Thermoelementschutzröhrchen durch einen durchbohrten Gummipfropfen gesteckt, welcher an einem Stative festgeklemmt wurde, derart, dass die Glasbirne vorerst im Ofen nur 30 bis 40 cm tief hing. Dann wurde das Thermoelement, das vorher während des Anheizens des Ofens mit den in der Nähe der Versuchstemperatur liegenden Fixpunkten nochmals nachgeeicht worden war, in das Schutzröhrchen eingeführt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde konnte man die Glasbirne unbedenklich herablassen, indem man das Schutzröhrchen mit der Hand festhielt, das Thermoelement herauszog, den Gummipfropfen löste und die Birne dann an den Messingdrähten nach unten drückte, bis das eingeschliffene Glaskügelchen auf dem Boden des Kalorimetergefässes aufstiess. Auf diese Weise wurde vermieden, dass sich der Verschluss lockerte und vorzeitig Metall ausfloss.

Dann wurde das Thermoelement wieder eingeführt und die Temperatur in Intervallen von $^1/_2$ Minute beobachtet. Nachdem sie etwa 10° bis 20° über den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Metalls gestiegen war, wurde der Heizstrom ausgeschaltet. Die Temperatur stieg dann, während sie alle $^1/_2$ Minute abgelesen wurde, um weitere 10° bis 20°, worauf sie ungefähr 5 Minuten lang konstant blieb. Während dieser Zeit wurde die Messung ausgeführt. Durch Heraufziehen der Lötstelle des Thermoelements in verschiedene Höhen konnte man sich überzeugen, dass die Temperatur in einem weiteren Bereich vollkommen konstant geworden war. 1·5 Minuten vor der Messung wurde dann die Lötstelle etwas unterhalb der Mitte der geschmolzenen Metalle eingestellt. Nachdem die nächsten drei Beobachtungen wieder 1·5 Minuten lang konstante Temperaturen ergeben hatten, wurde die Glasbirne an den Messingdrähten in die Höhe gezogen, so dass das innen befindliche Metall ausfloss. Die für die Messingdrähte bestimmten Löcher des Asbestschieferdeckels waren etwas weiter voneinander abstehend als die Entfernung der Drähte bei ihrer Befestigungsstelle an dem Glasrohr der Birne betrug, so dass sie in die Höhe gezogen das leichte birnenförmige Glasgefäss federnd festhielten und es nicht mehr in das Kalorimeter hinuntergleiten liessen. Dann wurde der Rührermotor eingeschaltet bzw. bei den späteren Versuchen lebhaft mit der Hand gerührt. Die Reaktion vollzog sich so schnell, dass bis zur nächsten Ablesung das Maximum der Temperaturänderung erreicht war. Die Temperatur wurde noch 4 bis 5 Minuten abgelesen und dann die wirkliche Temperaturänderung extrapoliert.

Nun wurde das Thermoelement herausgezogen und der Deckel des Ofens mitsamt der Glasbirne abgenommen; das Schutzröhrchen und der Rührer blieben in das Metall eingetaucht. Mit dem wieder eingeführten Thermoelement wurde die Temperatur abgelesen, bis sie abermals einen konstanten Wert erreichte. Nachdem sie während drei aufeinanderfolgenden Ablesungen konstant geblieben war, wurde schnell die Kupferkugel eingeführt und mit ihr durch Ziehen und Nachlassen an ihrem Aufhängedraht lebhaft gerührt. Die hierbei erfolgende Temperaturerniedrigung wurde graphisch extrapoliert. Die Mischungswärme konnte dann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$U_T = m \cdot c \cdot (T - T_0) \cdot \frac{\varDelta \alpha}{\varDelta \alpha'},$$

worin m die Masse der Kupferkugel, c ihre mittlere spezifische Wärme zwischen der Zimmertemperatur T_0 und ihrer extrapolierten Endtemperatur T, $\varDelta \alpha$ die Änderung des Galvanometerausschlags beim

Mischen der Metalle und $\Delta \alpha'$ die Änderung des Galvanometerausschlags beim Eintauchen des Kaloriphers bedeutet.

Die Hauptfehlerquelle lag in dem grossen Temperaturgang nach dem Mischen bzw. dem Eintauchen des Kaloriphers, der bei beispielsweise 400° ungefähr 7° bis 8° pro $^1/_2$ Minute betrug. Wesentlich genauer könnte man die Messung nach dieser Methode nur durch Anwendung grösserer Metallmengen gestalten, da ja die Wärmezustrahlung proportional der Oberfläche nur mit der $^2/_3$ Potenz der Wärmekapazität, die proportional der Masse ist, ansteigt. Wegen der hohen Kosten konnten solche Versuche nicht ausgeführt werden.

Dagegen sind Fehler, die durch kleine Verunreinigungen der Metalle sowie durch oberflächliche Oxydation bedingt sind, zu vernachlässigen. Bei den ersten Versuchen wurden reine Metalle von Kahlbaum bzw. Merck benutzt; die späteren Versuche, bei denen Bankazinn und Blei von alten Akkumulatorelektroden benutzt wurden, lieferten mit den ersten übereinstimmende Resultate. Das Gleiche gilt für Versuche, bei denen eine Oxydation durch Herstellung einer Stickstoffatmosphäre im Ofen oder durch Bedecken der Metalle mit Holzkohlepulver vermieden wurde und für Versuche ohne diese Vorsichtsmassregeln. Da der Ofen allseitig geschlossen war und keine Konvektion stattfinden konnte, war die Oxydation der Metalle an sich im allgemeinen schon minimal mit Ausnahme von Blei-Cadmium, während in auffälligem Gegensatz hierzu Blei-Zinn und Zinn-Cadmium keine nennenswerte Oxydation aufwiesen.

Bei der eben erwähnten Kombination von 50% Blei + 50% Cadmium[1]) verlief die Messung der Mischungswärme in ihrem ersten Abschnitte bis zur Entfernung des Asbestschieferdeckels vollkommen normal und analog den übrigen Versuchen sowohl in bezug auf Temperaturanstieg nach dem Vermischen als auch auf Reproduzierbarkeit. Nach vollkommener Mischung der beiden Metalle wurde bei einem Versuch teilweise sehr lebhaft in den einzelnen Ablesungspausen, teilweise gar nicht gerührt; trotzdem war der Temperaturanstieg regelmässig. Nach Entfernung des Ofenverschlusses trat jedoch eine Oxydation des Cadmiums ein, die so stark war, dass das Oxyd dunkelrot glühte und das Metall von einer dicken rotbraunen Kruste von Cadmiumoxyd, die nahezu 80% des Cadmiums enthielt, bedeckt wurde. Wärmekapazitätsmessungen konnten daher nicht vorgenommen werden. Es wurde deshalb als Wärmekapazität für die Berechnung der Mittelwert

[1]) Hier und im folgenden bedeuten alle Prozentangaben Molprozente.

der Wasserwerte für die Kombinationen 50 % Blei + 50 % Zinn und 50 % Zinn + 50 % Cadmium nämlich 22·4 g cal./Grad angenommen, da sich die Atomwärmen flüssiger Metalle nicht viel unterscheiden. Auf eine genauere Bestimmung des Wasserwertes, zu der ausser den Messungen mit Blei-Zinn und Zinn-Cadmium noch eine Messung der Kapazität des mit zwei Grammatomen Zinn gefüllten Tiegels nötig gewesen wäre, wurde verzichtet.

c) Versuchsergebnisse.

Tabelle 1 enthält in ihrer ersten Hälfte die vor und nach dem Vermischen von 1 Grammatom Blei und 1 Grammatom Zinn beobachteten Galvanometerausschläge. In der zweiten Hälfte ist die Fortsetzung des Versuchs, nämlich die Wasserwertbestimmung mittels des Kaloriphers, in gleicher Weise dargestellt.

Tabelle 2 enthält die Wasserwerte der Metalle inkl. Tiegel in der Spalte C, die Temperaturerniedrigung beim Mischen $T_2 - T_1$ und die Mischungswärmen U_T.

Tabelle 1a.

Zeit in Minuten	Skalenteile	Differenz	Zeit in Minuten	Skalenteile	Differenz
0	963	0	3·5	903	6
0·5	963	0	4	909	6
1	963	0	4·5	914	5
1·5	963	—			
2	886	5			
2·5	891	6			
3	897	6			

Daraus folgt: $\Delta\alpha = 963 - 882 = 81$ Skalenteile.

Tabelle 1b.

Zeit in Minuten	Skalenteile	Differenz	Zeit in Minuten	Skalenteile	Differenz
0	929	0	2·5	822	10
0·5	929	0	3	831	9
1	929	—	3·5	839	8
1·5	806	6	4	847	8
2	812	10			

Daraus folgt: $\Delta\alpha' = 929 - 795 = 134$ Skalenteile.

Der Eisschmelzpunkt entsprach 10 Skalenteilen; die Anfangstemperatur des Kaloriphers war 17·3°. Hieraus ergibt sich die End-

temperatur des Kaloriphers zu 785 Skalenteile über dem Nullpunkt $= 284{\cdot}5^{\circ}$ gemäss der hier nicht angeführten Eichtabelle und

$$T - T_0 = 284{\cdot}5^{\circ} - 17{\cdot}3^{\circ} = 267{\cdot}2^{\circ}.$$

Die Mischungswärme, die wegen der beim Mischen aufgetretenen Temperaturerniedrigung negativ zu rechnen ist, wird entsprechend $m = 40{\cdot}0$, $c = 0{\cdot}0957$:

$$U_T = -40 \cdot 0{\cdot}0957 \cdot 267{\cdot}4 \cdot \frac{81}{134} = -618 \text{ g cal.}$$

Tabelle 2.

Metalle	C	$T_2 - T_1$ in Grad	U_T	Metalle	C	$T_2 - T_1$ in Grad	U_T
Pb + *Sn*	21·4	29·5	— 618	*Sn* + *Cd*	20·9	37·5	— 757
"	22·0	26·2	— 568	"	23·1	40·7	— 942
"	21·7	25·5	— 542	"	23·2	39·3	— 913
"	22·5	27·0	— 622	*Pb* + *Cd*	—	—	— 881
"	23·7	23·7	— 561	"	—	—	— 950
Zn + *Sn*	24·9	54·0	— 1340	*Zn* + *Sn*	27·3	56·0	— 1528
"	25·9	60·3	— 1568	$^3/_2$ *Zn* + $^1/_2$ *Sn*	26·0	52·5	— 1365
"	30·9	59·4	— 1835				

Es ergeben sich folgende Mittelwerte für die Mischungswärmen in g cal./Mol-Legierung:

Pb + *Sn*	*Pb* + *Cd*	*Sn* + *Cd*	*Zn* + *Sn*	$^3/_2$ *Zn* + $^1/_2$ *Sn*
-582 ± 16	-915 ± 35	-870 ± 59	-1568 ± 102	-1365

Wie das Beispiel Zink-Zinn zeigt, braucht die maximale Wärmetönung nicht bei der Konzentration $^1/_2$ zu liegen, sondern kann etwas nach dem einen Metall zu verschoben sein. Die Legierung $^3/_2$ Zink + $^1/_2$ Zinn ist noch von einem anderen Gesichtspunkt aus interessant. Aus der Tabelle ersieht man, dass die Temperaturerniedrigung beim Mischen $52{\cdot}5^{\circ}$ beträgt, wobei das Kalorimetergefäss, welches aus Eisen bestehend eine ziemliche Wärmekapazität besitzt, auch noch mit abgekühlt werden muss. Nach dem Schmelzdiagramm der beiden Metalle liegt der Erstarrungspunkt für die fragliche Konzentration bei etwa 370°, also 2·5° über dem Punkte, bis zu dem sich das Gemisch abkühlen würde, wenn man die Mischung kurz über dem Zinkschmelzpunkte, z. B. 420°, vor sich gehen liesse. Könnte man die Reaktion ohne Zuhilfenahme eines Schmelzgefässes ausführen, so würde sich eine noch beträchtlichere Temperaturerniedrigung ergeben. Wir haben hier also den interessanten Fall vor uns, dass zwei flüssige Metalle beim Zusammengiessen teilweise erstarren, trotzdem jedes von ihnen eine

Schmelzpunktserniedrigung erleidet. Da aber diese Frage dem eigentlichen Thema zu fern lag, wurde sie nicht weiter verfolgt, sondern die Ausarbeitung der indirekten Methode in Angriff genommen.

B. Indirekte Methode.

1. Das Wasserkalorimeter.

a) Apparatur.

Das Kalorimeter (siehe Fig. 2) bestand aus 0·5 mm starkem Kupferblech. Das innere Gefäss hatte einen Durchmesser von 12 cm, eine Höhe von 20 cm und ein Gewicht von 420 g. Das äussere Kalorimetergefäss besass einen Durchmesser von 15 cm und eine Höhe von 21·5 cm. Um das Kalorimeter gegen äussere Einflüsse zu schützen, wurde es in einen grösseren doppelwandigen Zylinder gestellt, dessen Doppelwandung mit Wasser gefüllt und welcher aussen mit einem dicken Filzbelag umhüllt war. Die Füllung des Kalorimeters bestand bei allen Versuchen aus 1500 cm³ Wasser, welches in geeichten Messkolben bei 15° C abgemessen wurde und über Nacht stehen blieb, einerseits um bei dem hohen Drucke in der Wasserleitung absorbierte Gase abzuscheiden, andererseits, um Zimmertemperatur anzunehmen. Die Wasseroberfläche des gefüllten Kalorimeters war 6·5 cm vom oberen Rand entfernt. Der Deckel des Kalorimeters bestand aus einer paraffinierten Pappscheibe.

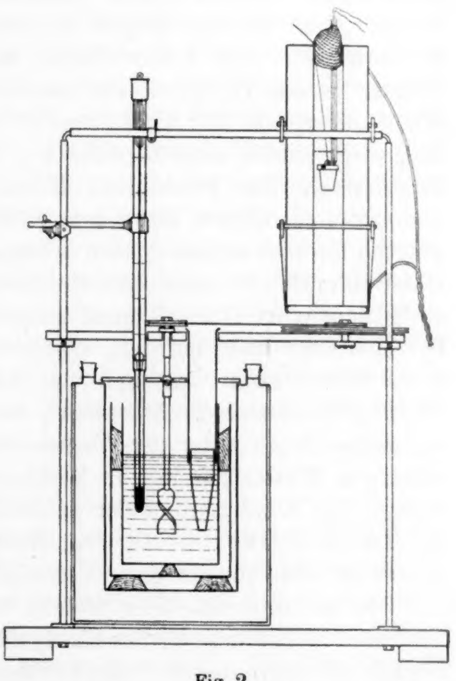


Fig. 2.

Als Rührer diente ein Schraubenrührer aus Glas, der durch einen kleinen Elektromotor unter Vermittlung mehrerer Schnurscheiben angetrieben wurde, so dass die Geschwindigkeit derart reguliert werden konnte, dass kein Verspritzen des Kalorimeterwassers eintrat. Der

Rührer ging zentral in das Kalorimeter. Seitlich von ihm befand sich das von der Reichsanstalt geeichte Beckmannthermometer, das mit einer Thermometerlupe abgelesen wurde, und auf der entgegengesetzten Seite eine Glasröhre von 32 mm lichter Weite und 17 cm Länge, die etwa 2 cm tief in das Wasser eintauchte und zum Einwerfen der Substanz diente. In das untere Ende des Glasrohres ragte ein auf dem Wasser schwimmendes konisches Eisengefäss von 31·5 mm äusserem Durchmesser, etwa 10 cm Länge und 45·3 g Gewicht. Es verlief 3·5 cm lang zylindrisch und war in seiner übrigen Länge bis auf 9 mm abgeschrägt; seine Dimensionen waren derart bemessen, dass es beim Schwimmen bis auf 5 mm eintauchte. Wenn man einen mehrere hundert Grad warmen Körper in ein Wasserkalorimeter fallen lässt, so entwickeln sich Dampfblasen, die nach oben steigen und das Wasser bereits verlassen, ehe sie vollständig kondensiert sind; man erhält daher, wie Schübel[1]) und Magnus[2]) unabhängig voneinander festgestellt haben, eine ungefähr 1% zu kleine Wärmeabgabe an das Kalorimeter. Zur Vermeidung dieses Fehlers wandte Schübel einen komplizierten Apparat an, indem er die fallende Substanz einen elektrischen Kontakt auslösen liess, wodurch ein Schiebedeckel das Kalorimeter unmittelbar nach dem Einfallen verschloss, während Magnus einen dem oben beschriebenen entsprechenden Metallkonus benutzte, der allerdings nicht auf dem Wasser schwamm, sondern in der Glasröhre festgeklemmt war und von der fallenden Substanz mit nach unten gerissen wurde. Er bewirkt, dass sich der heisse Körper bereits ein ganzes Stück unter der Wasseroberfläche befindet, wenn das nachstürzende Wasser mit ihm in Berührung kommt, hierdurch wird eine vollständige Kondensation der entstehenden Dampfblasen bewirkt. In der Tat fand Magnus mit dem Metallkonus um etwa 1% grössere Werte als ohne ihn, in guter Übereinstimmung mit Schübel.

Die zu untersuchenden Metalle wurden in ein aus einem Stück Transmissionswelle gedrehtes Eisengefäss eingeschlossen, welches einen Deckel mit sogenanntem Bajonettverschluss und einer Öse zum Aufhängen hatte. Seine Form war dem Eisenkonus angepasst. Um eine Verbindung der geschmolzenen Metalle mit dem Eisen zu verhindern, war das Gefäss durch erstmaliges Erhitzen mit einer dunkelblauen Oxydschicht versehen. Es hatte den Zweck, die Metalle vor Oxydation zu schützen sowie auch hauptsächlich vor Verspritzen beim Einfallenlassen in das Kalorimeterwasser. Durch oftmaliges Wägen

[1]) P. Schübel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 81 (1914).
[2]) A. Magnus, Ann. d. Physik (4) **31**, 597 (1910).

wurde die Unveränderlichkeit seines Gewichtes innerhalb der Versuchsfehlergrenze festgestellt, trotzdem es ziemlich beansprucht wurde und oftmals mit Quecksilber oder konzentrierter Salpetersäure von nach einem Versuch anhaftenden Metallteilen gereinigt werden musste.

Zum Erhitzen der Substanz diente ein elektrischer Nickeldrahtwiderstandsofen, der innen mit einem 33 mm weiten Kupferrohr ausgekleidet war. Der Ofen konnte von unten mit einem Schiebedeckel aus Weissblech, welches mit mehreren Lagen Asbestpappe belegt war und von oben mit einem Pfropf aus Asbestschnur verschlossen werden. Gegen Wärmeableitung war er durch einen Mantel von Magnesia usta geschützt. Er war über dem Kalorimeter an einem Gestell verschiebbar angebracht und wurde erst kurz vor Einwurf der Substanz in das Kalorimeter über die Öffnung der Glasröhre geschoben, wo er durch eine Arretierung in der richtigen Lage festgehalten wurde. Der Innenraum des Ofens war etwas oberhalb der Mitte durch ein mit Asbest belegtes Blechscheibchen unterteilt; das Blechscheibchen war mit zwei Löchern versehen, durch die der Aufhängedraht des Eisenschutzgefässes und das Thermoelementschutzröhrchen gesteckt werden konnten.

Das Thermoelement bestand aus Kupfer-Konstantan und wurde mit dem Wassersiedepunkt und den Schmelzpunkten von Blei, Zink und später auch Wismut wiederholt geeicht, wobei es über ein Spiegelgalvanometer mit grossem Vorschaltwiderstand kurz geschlossen wurde. Die Temperatur wurde als Funktion des Ausschlags des Spiegelgalvanometers ausgerechnet. Im übrigen gilt hierfür das schon oben bei der direkten Methode (S. 270) Gesagte.

b) Versuchsgang.

Vor den eigentlichen Versuchen wurde die Wärmekapazität des Kalorimeters empirisch durch Einwerfen von auf den Siedepunkt des Wassers erhitzten Kupferstücken im Gewichte von 113·7 g bestimmt, wobei die Siedetemperatur mit einem $^1/_{100}{}^{\circ}$ C zeigenden von der Reichsanstalt geeichten Thermometer gemessen wurde. Die Erhitzung geschah in einem durch eine dicke Filzhülle isolierten doppelwandigen Kupferrohr, durch welches einige Stunden Wasserdampf geleitet wurde, bis sich die Temperatur während einer halben Stunde nicht mehr änderte. Die untere Öffnung des Heizrohres befand sich etwa 5 cm über der Glasröhre, welche zur Abhaltung von Wärmestrahlung mit einem weissen Papierblatt bedeckt wurde. Die Temperatur des Beckmannthermometers wurde von Minute zu Minute unter vorhergehendem Klopfen abgelesen und nach etwa zehn Ablesungen das Kupferstück,

das an einem dünnen Kupferdraht hing, der in dem oberen Korken, der das Heizrohr verschloss, festgeklemmt war, durch Abziehen dieses sowie des unteren Korkverschlusses fallen gelassen. Es fiel durch die Glasröhre in das konische Gefäss, das mit nach unten gerissen wurde, genau wie bei den späteren Versuchen, bei denen es seinen eigentlichen Zweck erfüllen sollte. Dann wurde das Beckmannthermometer weiter jede Minute abgelesen und aus den Messungen die Temperaturerhöhung des Kalorimeters extrapoliert. Die spezifische Wärme des Kupfers zwischen Zimmertemperatur und 100° wurde zu 0·0932 angenommen. Die Endtemperatur des Kalorimeters wurde mit einem Dezigradthermometer bestimmt.

Von den zu untersuchenden Metallen wurde vor jeder Messung etwas über $^1/_2$ Grammatom in eine Form gegossen, die ungefähr die inneren Dimensionen des Eisenschutzgefässes hatte, und dann durch entsprechendes Abfeilen auf das richtige Gewicht gebracht. Die Legierungen wurden vor den Versuchen synthetisiert, indem das niedriger schmelzende Metall in einem kleinen Porzellantiegel verflüssigt und das andere in ihm aufgelöst wurde, wobei Rühren mit einem Kohlestäbchen für gute Durchmischung sorgte. Der Abbrand war zu vernachlässigen. Bei einer Zinn-Cadmiumlegierung mit 50 Atomprozent Cadmium ergab, nachdem die Legierung vier Versuche durchgemacht hatte und daher mehrmals geschmolzen und abgeschreckt worden war, die chemische Analyse einen Gehalt von 51·18 Gewichtsprozent Zinn, während die Berechnung aus den Atomgewichten 51·36 Gewichtsprozent verlangt. Die, wie bereits erwähnt, etwas unangenehme Legierung Blei-Cadmium wurde bei der Herstellung durch einen Tropfen schwerflüchtigen Paraffinöls vor Oxydation bewahrt.

Das Eisenschutzgefäss mit dem Metall wurde an einem 0·3 mm starken Stahldraht in dem Widerstandsofen etwa 3 cm unter dem Blechscheibchen aufgehängt, und der Draht durch eine Schlauchklemme festgehalten. Dann wurde der Asbestpfropf aufgesetzt, welcher um das Thermoelementschutzröhrchen gewickelt war, welch letzteres bis auf den Deckel des Eisenschutzgefässes in den Ofen gesteckt wurde. Darauf wurde der Ofen unten mit dem Schiebedeckel verschlossen.

Angeheizt wurde mit grösserer Stromstärke, die nachher durch einen Vorschaltwiderstand derart reguliert werden konnte, dass die Temperatur mindestens 5 Minuten lang auf ± 0·3° konstant blieb. Bei den späteren Versuchen wurde diese Konstanz sogar 15 Minuten lang erreicht. Vor dem Versuche wurde die Anfangstemperatur des Kalorimeters mit einem Dezigradthermometer gemessen, woraus sich die

Endtemperatur nach dem Versuch im Voraus berechnen liess. Die Ofentemperatur wurde stets so hoch reguliert, dass ihre Differenz gegen die Endtemperatur im Kalorimeter bei allen Versuchen dieselbe war. Da sich die spezifische Wärme flüssiger Metalle von derjenigen fester nicht viel unterscheidet, brauchte die Endtemperatur nicht immer exakt dieselbe zu sein, was auch aus der guten Übereinstimmung der Versuchsergebnisse folgt, bei denen sie um einige Grad verschieden war. Vor der Messung wurde bei allen Versuchen die Konstanz des 100°-Punktes und bei jedem zweiten oder dritten Versuch die Konstanz der andern Fixpunkte des Thermoelements geprüft.

Das Kalorimeterwasser hatte, da es über Nacht in den Messkolben stehen geblieben war, stets Zimmertemperatur; durch die Rührwärme ergab sich ein leicht ansteigender Temperaturgang von im Mittel 0·002° bis 0·003° pro Minute vor der Messung, während sich nach Einwurf ein absteigender Gang von 0·002° bis 0·001° pro Minute einstellte. Es musste wegen dieses merklichen Ganges für gleichmässige Rührgeschwindigkeit gesorgt werden.

c) Versuchsergebnisse.

Für den Wasserwert des Kalorimeters wurden folgende Zahlen gefunden:

1554 1566 1558 1569 1557 1559 g cal./Grad C.

Aus diesen 6 Messungen erhält man als Mittel: $C = 1560 \pm 2$ cal./Grad.

Die folgende Tabelle 4 enthält ein Versuchsprotokoll.

Tabelle 4.

Gewicht des Eisenschutzgefässes: 22·566 g. Inhalt: 59·45 g Zinn.

Zeit in Minuten	Ofentemperatur in Skalenteilen	Beckmannthermometer in Grad	Zeit in Minuten	Ofentemperatur in Skalenteilen	Beckmannthermometer in Grad
1	375·0	2·636		Einwurf	
2	375·3	2·639	15	—	4·130
3	375·9	2·641	16	—	4·233
4	375·3	2·644	17	—	4·240
5	374·8	2·647	18	—	4·240
6	375·0	2·649	19	—	4·238
7	375·0	2·652	20	—	4·237
8	374·7	2·654	21	—	4·235
9	374·6	2·656	22	—	4·234
10	374·8	2·659	23	—	4·232
11	374·9	2·661	24	—	4·231
12	374·9	2·663	25	—	4·230
13	375·0	2·666	26	—	4·229
14	375·3	2·668			

Hieraus ergibt sich extrapoliert: $t_2 - t_1 = 4{\cdot}243^\circ - 2{\cdot}668^\circ = 1{\cdot}575^\circ$. Wärmeabgabe an das Kalorimeter $= 1{\cdot}575 \cdot 1560 = 2457$ cal.

Die nächste Tabelle 5 bringt eine Zusammenstellung der gemessenen Wärmeabgaben an das Kalorimeter.

Tabelle 5.

Substanz (Metall + Eisenschutzgefäss)	Wärmeabgaben an das Kalorimeter				Mittelwert
$^1/_2\,Pb$	2563	2540	2697	2616	2579 ± 15
$^1/_2\,Sn$	2885	2893	2899	2901	2895 ± 4
$^1/_2\,Cd$	2743	2735	2760	2753	2748 ± 5
$^1/_4(Pb + Sn)$	2787	2782	2825	2824	2805 ± 20
$^1/_4(Pb + Cd)$	2954	2962	3009	2995	2980 ± 12
$^1/_4(Sn + Cd)$	3054	3062	3078	3065	3065 ± 5
$^1/_2\,Sn$	3468	3468	3474	—	3470 ± 2
$^1/_2\,Zn$	3334	3395	3387	—	3372 ± 17
$^1/_4(Zn + Sn)$	3813	3814	3803	—	3810 ± 3
$^1/_2\,Sn$	2457	2435	2440	2448	2445 ± 5
$^1/_2\,Bi$	2856	2850	2853	2849	2852 ± 2
$(^1/_4\,Bi + Sn)$	2552	2555	2554	2560	2555 ± 2
$(^1/_6\,Bi + {^1/_3}\,Sn)$	2480	2468	2483	2477	2477 ± 4
$(^1/_3\,Bi + {^1/_6}\,Sn)$	2635	2625	2627	2636	2631 ± 3
$(^5/_{12}\,Bi + {^1/_{12}}\,Sn)$	2742	2739	2741	2744	2741 ± 1
$(^1/_{12}\,Bi + {^5/_{12}}\,Sn)$	2421	2415	2416	2413	2416 ± 2

Hieraus berechnet sich die Wärmemenge U'_T folgendermassen, z. B.:

$$\begin{aligned} Pb + 2 \cdot \text{Eisenschutzgefäss} &= 5158 \pm 29 \text{ cal.} \\ Cd + 2 \cdot \quad\text{„}\quad &= 5496 \pm 10 \text{ „} \\ \hline (Pb) + (Cd) + 4 \cdot \quad\text{„}\quad &= 10654 \pm 39 \text{ cal.} \\ (Pb + Cd) + 4 \cdot \quad\text{„}\quad &= 11920 \pm 46 \text{ „} \\ \hline U'_T &= -\ 1266 \pm 85 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Es ergeben sich so folgende U'_T:

$Pb + Sn$: $-\ 272 \pm 76$ $Sn + Cd$: -974 ± 35 $Sn + Zn$: -1556 ± 52

$Pb + Cd$: -1266 ± 85 $Sn + Bi$: $+374 \pm 22$ $^4/_3\,Sn + {^2/_3}\,Bi$: $+\ 415 \pm 30$

$^2/_3\,Sn + {^4/_3}\,Bi$: $+\ 342 \pm 24$ $^1/_3\,Sn + {^5/_3}\,Bi$: $+173 \pm 14$ $^5/_3\,Sn + {^1/_3}\,Bi$: $+\ 387 \pm 26$

Man sieht hier an den Wismut-Zinn-Legierungen, dass das maximale U'_T keineswegs bei 50% liegt.

Das Quecksilberkalorimeter.

a) Apparatur und Versuchsgang.

Der Apparat, der zur Messung der Lösungswärmen in Quecksilber diente, war ähnlich gebaut, wie der von Tayler angegebene. Er be-

stand aus einem hochevakuierten und versilberten zylindrischen Dewargefäss von 3·2 cm innerem Durchmesser und 10·7 cm Höhe. Von oben war das Kalorimetergefäss mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Beckmannthermometer ging, ein Ringrührer aus Glas und ein Glasröhrchen, durch das die gefeilten Metallspäne eingeführt werden konnten. Letzteres war unten konisch eingeschliffen. In den Schliff passte ein kleiner Hartgummikegel, der an einem 0·3 mm starken Stahldraht befestigt war, welcher mittels einer Spiralfeder gespannt den Kegel fest wider den Schliff presste. Durch einfaches Ziehen an dem Stahldraht konnte der Hartgummikegel gesenkt und die Feilspäne in das Kalorimeter fallen gelassen werden.

Die Füllung des Kalorimeters bestand bei allen Versuchen aus 500·0 g Quecksilber. Dementsprechend war die Wärmekapazität der ganzen Anordnung klein und der Temperaturgang trotz des Dewargefässes gross, da sich der Wärmeaustausch leicht durch Konvektion nach oben vollziehen konnte. Um den Temperaturgang gleichmässig zu gestalten, wurde der von dem Gummistopfen dicht abgeschlossene Aufbau in einen grossen mit Wasser gefüllten Topf gestellt, dessen Temperatur mit einem Dezigradthermometer kontrolliert wurde. Der relative Messfehler war wesentlich grösser als beim Wasserkalorimeter. Genauer würde die Messung bei Verwendung grösserer Substanzmengen werden, es gilt hierfür das schon bei der direkten Methode angeführte. Die Temperaturablesung des Beckmannthermometers geschah von Minute zu Minute.

Das Kalorimeter wurde elektrisch geeicht. Ein 0·2 mm dickes mit Seide umsponnenes Konstantandrähtchen von etwa 14 cm Länge wurde an beiden Enden mit zwei dickeren Kupferdrähten verlötet und dann gut mit Schellack überstrichen. Der Strom wurde drei grossen Akkumulatoren entnommen und vor der Eichung schon geraume Zeit durch ein Konstantandrähtchen gleicher Grösse und gleichen Widerstands fliessen gelassen, um stationäre Verhältnisse zu schaffen. Das zum Eichen dienende Drähtchen wurde bis zu den Lötstellen einschliesslich in das Quecksilber eingetaucht, wobei die Stromzuführungsdrähte durch das zur Aufnahme der Feilspäne vorgesehene Glasröhrchen hindurchgeführt wurden. Bei den später folgenden Zahlenangaben ist zu beachten, dass der Wasserwert des Konstantandrähtchens vernachlässigt wurde, ebenso aber auch der Wasserwert der Feilspäne bei den Zahlen der Lösungswärmen.

Das zur Messung verwandte Quecksilber wurde nach den üblichen chemischen Methoden gereinigt, und durch Erwärmen auf 130° ge-

trocknet, darauf durch Spanischrohr filtriert und schliesslich im Vakuum destilliert. Das Kalorimeter wurde von den Versuchen erst ungefähr eine Stunde im Wasserbad stehen gelassen. Eine Viertelstunde vor dem Versuche wurden die Metalle frisch gefeilt, abgewogen und sofort in das Einwurfröhrchen gefüllt, um eine Oberflächenoxydation, die das Auflösen erschweren könnte, zu verhindern. Die Legierungen, die noch von den Messungen mit dem Wasserkalorimeter her stammten, wurden unmittelbar vor ihrer Wiederverwertung nochmals geschmolzen und abgeschreckt, um etwaige Veränderungen, die beim Lagern in ihrer Struktur vorangegangen sein konnten, auszuschalten.

Die Auflösung vollzog sich bei den Legierungen stets rascher als bei den Mischungen der Feilspäne ihrer Komponenten. Sie dauerte ausser bei Wismut-Zinn höchstens $3\frac{1}{2}$ Minuten, bei der erwähnten Kombination konnte sie bis 10 Minuten in Anspruch nehmen.

Das Rühren mit der Hand musste sehr gleichmässig geschehen, da die Rührwärme bei dem kleinen Wasserwert merkliche Fehler verursachen kann.

b) Versuchsergebnisse.

Tabelle 6.

Wasserwerteichungsprotokoll. Wassertemperatur: 15·1°.

Zeit in Minuten	Beckmannthermometer in Grad	Differenz	Zeit in Minuten	Beckmannthermometer in Grad	Differenz
1	3·741	+ 21	8	4·970	— 8
2	3·762	+ 18	9	4·964	— 6
3	3·730	+ 20	10	4·961	— 3
4	3·800	+ 20	11	4·958	— 3
5	3·820		12	4·958	0
	Stromdurchgang		13	4·958	0
6	4·840	+ 138	14	4·958	0
7	4·978	— 8	15	4·958	0

Stromstärke	Spannung	Zeitdauer des Stromdurchgangs
1·120 Amp.	2·304 Volt	45·3 Sek.

$$t_2 - t_1 = 4{\cdot}958 - 3.820 = 1{\cdot}138^{\circ}.$$

Das Voltmeter war an die Enden des Heizdrahts gelegt. Da sein innerer Widerstand 100 Ohm betrug, sind von der Stromstärke 0·023 Amp. zu substrahieren. Folglich betrug der Wasserwert:

$$C = \frac{0{\cdot}239 \cdot 1{\cdot}097 \cdot 2{\cdot}304 \cdot 45{\cdot}3}{1{\cdot}138} = 24{\cdot}05 \text{ g cal./Grad C.}$$

Es wurden ausserdem noch folgende Werte für den Wasserwert gefunden:

24·46 24·31 24·15 23·95 23.89 cal./Grad.

Aus diesen 6 Messungen erhält man als Mittelwert: $C = 24{\cdot}14 \pm 0{\cdot}09$.

Tabelle 7.

Versuchsprotokoll: Temperatur des Wasserbades: 19·0°.

Eingeworfene Metallspäne: 2·9421 g der Legierung $^1/_2\,(Cd + Pb)$.

Zeit in Minuten	Beckmann-thermometer in Grad	Differenz	Zeit in Minuten	Beckmann-thermometer in Grad	Differenz
1	4·188		11	3·454	+ 8
2	4·184	— 4	12	3·464	+ 10
3	4·179	— 5	13	3·474	+ 10
4	4·174	— 5	14	3·482	+ 8
5	4·169	— 5	15	3·489	+ 7
6	4·164	— 5	16	3·497	+ 8
7	4·159	— 5	17	3·504	+ 7
	Einwurf		18	3·511	+ 7
8	3·550		19	3·520	+ 9
9	3·444	— 106	20	3·520	+ 7
10	3·446	+ 2			
		+ 8			

$$t_2 - t_1 = 3{\cdot}426^\circ - 4{\cdot}156^\circ = -0{\cdot}730^\circ.$$

$$\text{Lösungswärme: } -0{\cdot}730 \cdot 24{\cdot}14 \cdot \frac{112{\cdot}4 + 207{\cdot}2}{2{\cdot}9421} = -1914 \text{ g cal./Mol.}$$

Die folgende Tabelle 8 enthält die Temperaturerniedrigungen des Kalorimeters beim Lösen der Legierungen bzw. der Mischungen der Feilspäne ihrer Komponenten.

Tabelle 8.

Metallspäne	Gewicht in g	Temperaturerniedrigungen in Grad				Mittelwert
$^1/_2(Pb + Sn)$	1·5000	1·144	1·132	1·143	1·142	1·140 ± 0·003
$^1/_2(Pb) + {}^1/_2(Sn)$	0·9537 *Pb* 0.5463 *Sn*	1·132	1·106	1·125	1·133	
	1·5000	1·172	—	—	—	1·134 ± 0·011
$^1/_2(Pb + Cd)$	2·9421	0·715	0·721	0·730	0·726	0·723 ± 0·003
$^1/_2(Pb) + {}^1/_2(Cd)$	1·9074 *Pb* 1·0346 *Cd*	0·712	0·718	—	—	0·715 ± 0·003
	2·9420					
$^1/_2(Pb + Cd)$	1·4710	0·385	—	—	—	0·385
$^1/_2(Pb + Sn)$	3·0000	2·223	—	—	—	2·223

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Metallspäne	Gewicht in g	Temperaturerniedrigungen in Grad				Mittelwert
$^1/_2(Sn + Cd)$	2·1273	1·142	1·129	1·117	1·096	1·121 ± 0·010
$^1/_2(Sn) + {}^1/_2(Cd)$	1·0346 *Cd* 1·0927 *Sn*	1·082	1·123	1·104	1·105	1·104 ± 0·009
	2·1273					
$^1/_2(Zn + Sn)$	0·8471	1·129 1·104	1·117 1·123	1·103 —	1·104 —	1·113 ± 0·005
$^1/_2(Zn) + {}^1/_2(Sn)$	0·3008 *Zn* 0·5463 *Sn*	1·141	1·101	1·121	—	1·121 ± 0·012
	0·8471					
$^1/_2(Bi + Sn)$	1.5041	1·464	1·470	1·481	—	1·472 ± 0·005
$^1/_2(Bi) + {}^1/_2(Sn)$	0·9578 *Bi* 0·5463 *Sn*	1·484	1·441	1·469	—	1·465 ± 0·013
	1·5041					
$(^1/_3 Bi + {}^2/_3 Sn)$	1·3669	1·419	1·415	1·422	—	1·419 ± 0·002
$^1/_3(Bi) + {}^2/_3(Sn)$	0·6385 *Bi* 0·7284 *Sn*	1·436	1·446	1·441	—	1·441 ± 0·003
	1·3669					
$(^2/_3 Bi + {}^1/_3 Sn)$	1·6413	1·533	1·551	1·534	—	1·539 ± 0·006
$^2/_3(Bi) + {}^1/_3(Sn)$	0·3642 *Sn* 1·2771 *Bi*	1·544	1·546	1·571	—	1·554 ± 0·009
	1·6413					
$(^5/_6 Sn + {}^1/_6 Bi)$	1·2298	1·356	1·356	1·376	—	1·363 ± 0·007
$^5/_6(Sn) + {}^1/_6(Bi)$	0·3193 *Bi* 0·9105 *Sn*	1·418	1·410	1·407	—	1·412 ± 0·004
	1·2298					
$(^5/_6 Bi + {}^1/_6 Sn)$	1·7784	1·572	1·587	1·548	—	1·569 ± 0·011
$^5/_6(Bi) + {}^1/_6(Sn)$	1·5963 *Bi* 0·1821 *Sn*	1·592	1·589	1·562	—	1·581 ± 0·009
	1·7784					

Tabelle 9.
Bildungswärmen U_{T_0} der festen Metallegierung.

Metalle	Differenz der Temperaturerniedrigungen in Grad	Bildungswärmen U_{T_0} g cal./Mol
$Pb + Sn$	+ 0·006 ± 0·014	+ 31 ± 73
$2(Pb + Cd)$	+ 0·008 ± 0·006	+ 21 ± 16
$2(Sn + Cd)$	+ 0·017 ± 0·019	+ 45 ± 50
$Sn + Zn$	− 0·008 ± 0·017	− 42 ± 89
$Bi + Sn$	+ 0·007 ± 0·018	+ 37 ± 95
$2(^1/_3 Bi + {}^2/_3 Sn)$	− 0·022 ± 0·005	− 115 ± 26
$2(^1/_3 Sn + {}^2/_3 Bi)$	− 0·015 ± 0·015	− 79 ± 79
$2(^5/_6 Sn + {}^1/_6 Bi)$	− 0·049 ± 0·011	− 257 ± 58
$2(^1/_6 Sn + {}^5/_6 Bi)$	− 0·012 ∓ 0·020	− 63 ± 105

In Tabelle 8 sind auch zwei Versuche angeführt, bei denen 1·4710 g (*Pb* + *Cd*) bzw. 3·0000 g (*Pb* + *Sn*) gelöst wurden, d. h. die Hälfte bzw. das Doppelte der sonst angewandten Menge. Da die Temperaturerniedrigungen sich den gelösten Mengen in erster Annäherung proportional ergaben, war der Beweis erbracht, dass sich stets das ganze Metall gelöst hatte.

Es ergeben sich also nach der indirekten Methode folgende Mischungswärmen:

	(− 582 ± 16)		(−870 ± 59)		(−1568 ± 102)
Pb + *Sn*:	− 241 ± 149	*Sn* + *Cd*:	−929 ∓ 85	*Sn* + *Zn*:	−1598 ± 141
	(− 915 ± 35)				
Pb + *Cd*:	−1245 ± 101	*Sn* + *Bi*:	+411 ± 117	$^4/_3$ *Sn* + $^2/_3$ *Bi*:	+ 300 ± 56
$^2/_3$ *Sn* + $^4/_3$ *Bi*:	+ 263 ± 103	$^1/_3$ *Sn* + $^5/_3$ *Bi*:	+110 ± 119	$^5/_3$ *Sn* + $^1/_3$ *Bi*:	+ 130 ± 84.

(Die eingeklammerten Zahlen sind die Mischungswärmen nach der direkten Methode.)

III. Schluss.

Wie man aus dem Vergleich der Mischungswärmen aus der direkten und indirekten Methode vermuten kann, ist es möglich, dass bei genaueren Messungen eine Diskrepanz der Werte gefunden wird, was sich aus den vorliegenden nur sehr rohen Werten nicht mit Gewissheit ersehen lässt. Sollte das zutreffen, so wäre damit der Beweis erbracht, dass es nicht gleichgültig ist, auf welchem Wege man ein Amalgam aus zwei Metallen herstellt, ob man erst die beiden Metalle legiert und dann in Quecksilber auflöst, oder ob man die Metalle getrennt auflöst. Eine solche Erscheinung, die bei der gewöhnlichen Temperatur im Gegensatz zu ternären Legierungen im Schmelzfluss wohl bestehen könnte, würde durch einen metastabilen Zustand des einen der beiden Amalgame zu erklären sein, welcher sich eventuell nach den Gesetzen der chemischen Kinetik in den stabilen umwandelt. Ein derartiger Effekt liesse sich durch Messungen von elektrischen

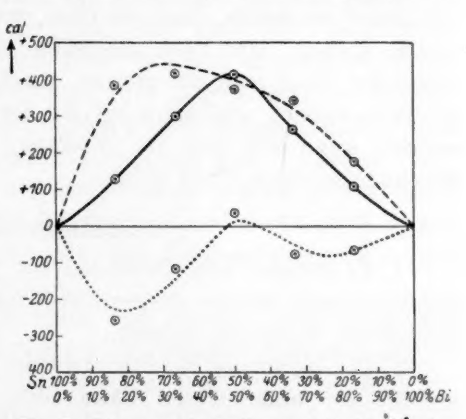


Fig. 3. Die gestrichelte Kurve stellt die $\dot{U}_T$ dar, die punktierte die Bildungswärmen der festen Metallegierung und die ausgezogene die Mischungswärme für die Kombination Wismut-Zinn. Die durch kleine Kreise markierten Punkte sind die experimentell ermittelten Werte.

Widerständen, Oberflächenspannungen, Viskositäten u. dgl. wohl nicht allzu schwer verfolgen.

Ein grosser Vorteil der direkten Methode ist das Auftreten einer beträchtlichen Temperaturänderung beim Mischen der Metalle, begünstigt durch deren relativ geringe Wärmekapazität. Infolgedessen lassen sich trotz des grossen Temperaturgangs bei den hohen Temperaturen die Effekte besser messen, als man es anfänglich erwarten sollte. Man erreicht verhältnismässig rasch ein Bild, welche thermischen Effekte vorhanden sind, während die indirekte Methode mit ihren vielen Messungen längere Zeit beansprucht. Ausserdem ist bei letzterer der Gesamtfehler auch bei normaler Genauigkeit der einzelnen kalorimetrischen Messungen durch Addition der Einzelfehler beträchtlich, jedoch ist es möglich, dass bei sehr sorgfältigem Arbeiten diese Methode einmal die andere in den Hintergrund drängt, wobei die direkte Methode zur Kontrolle dienen wird, insbesondere weil die indirekte Methode noch wertvolle Nebenergebnisse liefert, wie z. B. Bildungswärmen fester Metallegierungen oder spezifische Wärmen flüssiger Metalle, alles vorausgesetzt natürlich, dass die oben erwähnten Vermutungen nicht zutreffen sollten. Man kann die beiden Methoden vielleicht dahin charakterisieren, dass man bei grossen Mischungswärmen die indirekte Methode anwendet, weil dann bei ihr der relative Fehler kleiner gemacht werden kann als bei der direkten, die zweckmässig bei kleinen Mischungswärmen Platz greift.

Zusammenfassung.

1. Es wurden zwei Methoden zur Messung der Mischungswärmen geschmolzener Metalle ausgearbeitet und deren Brauchbarkeit an verschiedenen Beispielen geprüft.

2. Die maximale Mischungswärme binärer Legierungen wurde in keinem der untersuchten Fälle beim äquimolekularen Gemisch gefunden.

3. Beim Vermischen von *Pb-Sn*, *Sn-Cd*, *Pb-Cd*, *Zn-Sn* ergab sich eine Abkühlung, bei *Bi-Sn* eine Erwärmung.

4. In der Mischung 75% *Zn* und 25% *Sn* wurde ein Beispiel gefunden, bei dem die Temperaturerniedrigung beim adiabatischen Vermischen der beiden Metalle grösser ist als die Schmelzpunktserniedrigung, welche die höher schmelzende Komponente beim Vermischen erfährt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über die thermische Dissoziation von Calcium- und Magnesiumkarbonat.

Von

H. L. J. Bäckström.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 26.)

Über die thermische Dissoziation des Calciumkarbonats lagen bis vor kurzem nur zwei Untersuchungen vor, die eine grössere Genauigkeit beanspruchen konnten, nämlich diejenigen von Johnston[1]) und von Smythe und Adams[2]). Johnston hat den Dissoziationsdruck im Gebiet von 587° bis 894° nach der statischen Methode gemessen, während Smythe und Adams zwischen 842° und 937° ebenfalls die statische Methode, im Intervall von 1049° bis zum eutektischen Punkt (1240°) dagegen eine verfeinerte Form der Zeit-Temperaturmethode benutzten. Die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen sind in dem Temperaturintervall, welches beiden gemeinsam war, in bester Übereinstimmung und lassen sich, wie der Verfasser neulich gezeigt hat[3]), sämtlich durch eine und dieselbe thermodynamisch hergeleitete Formel darstellen. Die Dissoziationsisochore des Calciumkarbonats schien deshalb endgültig festgestellt zu sein.

Vor einiger Zeit erschien indessen eine Arbeit von Andrussow[4]), worin die Resultate von sorgfältigen Dissoziationsdruckmessungen an Calciumkarbonat mitgeteilt werden, die von den oben genannten systematische Abweichungen zeigen. Die Unterschiede sind nicht gross, liegen aber entschieden ausserhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen. Zum Beispiel findet Andrussow für den Dissoziationspunkt bei Atmosphärendruck 882° C, während sich aus den früheren Messungen der Wert 896° ergibt. Andrussow sucht den Grund, weshalb seine Bestimmungen anders ausgefallen sind als diejenigen anderer Forscher, in Fehlerquellen, womit die von diesen benutzten Methoden behaftet

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 938 (1910).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1167 (1923).
[3]) Bäckström, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2443 (1925).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 81 (1925).

sein sollen. Was besonders die Johnstonschen Messungen betrifft[1], soll in ihnen das Gleichgewicht nicht erreicht worden sein. Unter diesen Umständen hat es ein gewisses Interesse, dass der Verfasser nach einer Methode, welche im Prinzip mit der von Andrussow benutzten „Differentialmethode“ übereinstimmt, Resultate erhalten hat, die sich mit den Johnstonschen innerhalb der Versuchsfehler decken.

Diese Methode wurde im Laufe einiger Versuche über die thermische Dissoziation von Karbonaten ausgebildet, die der Verfasser im Winter 1915 bis 1916 auf Anregung von Prof. K. A. Vesterberg im chemischen Laboratorium der Stockholmer Hochschule ausgeführt hat. Die hier mitgeteilten Messungen wurden 1919 im Nobelinstitut für physikalische Chemie ausgeführt und hatten den Charakter von Vorversuchen zu einer ähnlichen Untersuchung, die nie zur Ausführung kam. Da die erhaltenen Resultate wesentlich nur früher sichergestellte Tatsachen bestätigten, lag damals kein Grund vor, sie zu veröffentlichen.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Karbonat (0·1 bis 0·5 g) befand sich in einer Kugel aus Platin-Iridium (Durchmesser 2·5 cm), welche mit einem 20 cm langen und 2·5 mm weiten Ableitungsrohr aus derselben Legierung versehen war. Hieran war mit Hilfe von Einschmelzglas ein dickwandiges, halbkapillares Glasrohr mit Dreiweghahn angeschmolzen. Die Kugel wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, welcher aus einem 6 cm weiten und 20 cm hohen, mit Chromnickeldraht umwickelten Tonzylinder bestand. Dieser war, mit gebrannter Magnesia umgeben, in einem grösseren Blechzylinder angebracht. Die Temperaturverteilung längs der Mittellinie des Ofens war durch einen besonderen Versuch festgestellt worden, bei dem die Mündung des Ofens, ebenso wie in den späteren Versuchen, zu einer Höhe von 5 cm mit Asbestpappe und Asbestwolle ausgefüllt war. Nachdem der Ofen konstante Temperatur angenommen hatte, wurden folgende Zahlen gefunden:

Abstand vom Boden in cm	Temperatur in Grad	Abstand vom Boden in cm	Temperatur in Grad
1·5	913	6	925
2·5	920	7	924
3	924	7·5	921
3·5	924	8·3	917
4·5	925	9	910

[1] Die Arbeit von Smythe und Adams war dem Verfasser anscheinend nicht bekannt.

In den eigentlichen Versuchen war die heisse Lötstelle des Thermoelements mittels einer Anordnung aus Platindraht an der unteren Seite der Kugel befestigt und befand sich 5 cm vom Boden des Ofens.

Durch abwechselndes Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe und Einlassen von trockener Kohlensäure wurde die Kugel mit diesem Gas gefüllt. Um Spuren von Wasser zu entfernen, die vom Karbonat hartnäckig festgehalten werden, wurde der Apparat später bei einer Temperatur von 600° bis 700° fünf- bis zehnmal in derselben Weise ausgespült. Dann wurde das Ableitungsrohr mit einem mit konz. Schwefelsäure beschickten Blasenzähler verbunden und das Erhitzen langsam fortgesetzt. Die Temperatur wurde jede Minute abgelesen und ausserdem jedesmal die Zeit notiert, wenn eine Blase sich loslöste. Wenn nach Überschreiten der Dissoziationstemperatur die Gasentwicklung lebhafter wurde, wurde anstatt dessen die Geschwindigkeit der Blasenbildung mit einer Stoppuhr gemessen. Nachdem in dieser Weise die Dissoziationsgeschwindigkeit über ein gewisses Temperaturgebiet verfolgt worden war, wurde der Apparat eine Zeitlang unter Evakuieren bei etwa 1000° gehalten, um die Dissoziation zu vollenden. Hierauf wurde der Blasenzähler in umgekehrter Stellung eingeschaltet und in derselben Weise das Einsaugen von trockener Kohlensäure beim Abkühlen studiert. Das Gas wurde in einem Kippschen Apparat entwickelt und mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Sein Überdruck wurde nicht notiert, kann aber nicht mehr als 20 mm *Hg* betragen haben, was den Dissoziationspunkt um 2° erhöhen würde.

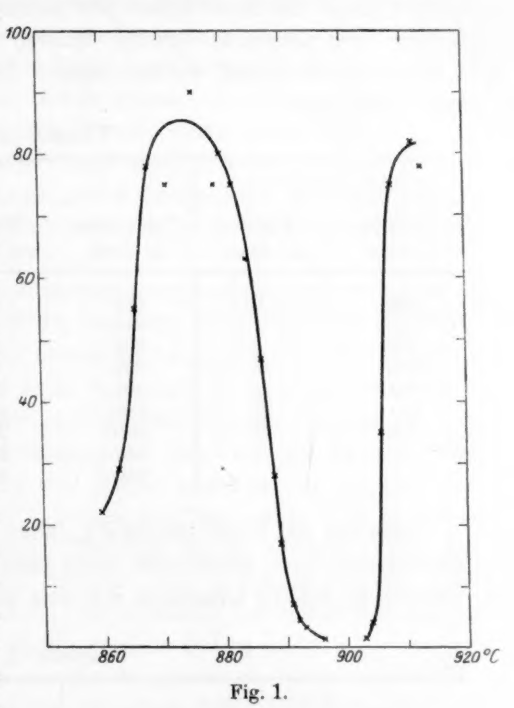


Fig. 1.

Die elektromotorische Kraft des Thermoelements wurde mit einem Millivoltmeter gemessen, das durch Vergleich mit einem Präzisionsinstrument kalibriert war. Schmelzpunktsbestimmungen an Natrium-

chlorid und Natriumsulfat ergaben 799°, bzw. 884° anstatt 800 ± 1° und 884 ± 1° [1]).

Das Resultat eines Versuchs mit 0·473 g gepulverten Islandspats findet sich in Tabelle 1 und Fig. 1. Die Erhitzungsgeschwindigkeit in der Nähe des Dissoziationspunkts betrug 2·5° pro Minute. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist überall der mittleren Temperatur im betreffenden Zeitintervall zugeordnet. Für Reaktionsgeschwindigkeiten von weniger als einer Blase pro Minute kann dies offenbar zu einem Fehler von mehreren Graden führen, was bei der Deutung der Resultate berücksichtigt werden muss. Das Volumen einer Blase betrug etwa 0·06 cm³.

Tabelle 1.

Dissoziation		Absorption			
Temperatur in Grad	Blasen pro Minute	Temperatur in Grad	Blasen pro Minute	Temperatur in Grad	Blasen pro Minute
892	<0·2	903	0·35	882	75
903	1·5	896	1·2	880	80
904	4·0	893	3·3	879	75
906	35	892	4·3	875·5	90
908	75	891	7·1	871	75
911·5	82	889	17	868	78
913	78	888·5	28	865·5	55
		886·5	47	862·5	29
		884	63	859·5	22

Wie aus der Figur ersichtlich, fallen die Temperaturen beginnender Dissoziation, bzw. Assoziation nicht ganz zusammen. In einem zweiten Versuch an 0·215 g Islandspat war dies noch weniger der Fall (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Dissoziation				Absorption			
Temperatur in Grad	Blasen pro Minute	Temperatur in Grad	Blasen pro Minute	Temperatur in Grad	Blasen pro Minute	Temperatur in Grad	Blasen pro Minute
917	0·34	925·5	8·8	903	0·35	888·5	17
919	1·9	926·5	12·4	898	0·46	887	24
919·5	2·5	928	15	895	1·13	885·5	31
920	2·8	929·5	21	893	1·43	884	39
921·5	3·4	931	26·5	891·5	2·3	882	43
923·5	4·3	932	30·5	890·5	4·6	880	42
924·5	6·0	934	36	889·5	7·9	878	38

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

Die Assoziationskurve fällt hier bis auf 1° mit derjenigen des vorigen Versuchs zusammen, wenn man den Unterschied in der Substanzmenge berücksichtigt; dagegen ist die Dissoziationskurve um mehr als 10° nach höheren Temperaturen verschoben. Auch in zwei anderen Versuchen, wo nur der Dissoziationsprozess verfolgt wurde, wurden keine übereinstimmenden Werte für den Dissoziationspunkt gefunden: 902° und 906°. Dies mag wohl teilweise darauf beruht haben, dass das Thermoelement während des Erhitzens nicht die wahre Temperatur des Karbonats, sondern eine etwas höhere zeigte, aber die hiernach zu erwartende Relation zwischen Dissoziationspunkt und Erhitzungsgeschwindigkeit, welch letztere zwischen den Grenzen 1·25° und 4° pro Minute variierte, konnte nicht konstatiert werden. Die Erklärung muss deshalb eher darin gesucht werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, wie Andrussow hervorhebt, in hohem Grade von der Vorbehandlung des Präparats, dem Feuchtigkeitsgrad usw. abhängt.

Jedenfalls zeigen aber die Assoziationsversuche unzweideutig, dass der Dissoziationspunkt nicht 882° betragen kann, sondern bei 895° bis 900° liegen muss. Irgendein Grund anzunehmen, dass das Thermoelement in diesen Versuchen eine zu hohe Temperatur angegeben hätte, liegt nicht vor, denn die Lötstelle des Elements befand sich in direktem Kontakt mit der Platinkugel, und das Karbonat konnte seine Wärme nur unter Vermittlung der Kugel abgeben. In diesem Zusammenhang hat es auch ein gewisses Interesse, dass, wie eine Berechnung zeigt, bei dieser hohen Temperatur die Wärmeabgabe bei dem Abkühlen der Kugel zum grossen Teil durch Strahlung stattgefunden haben muss, während die Wärmeleitung durch das Ableitungsrohr nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben kann.

Die angeführten Versuche machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass in den Johnstonschen Messungen das Gleichgewicht mit guter Annäherung erreicht worden ist, und zeigen also, dass die von Andrussow für die abweichenden Resultate gegebene Erklärung nicht richtig sein dürfte. Da auch die Andrussowschen Messungen in dieser Beziehung sichergestellt scheinen, muss die Erklärung offenbar auf dem Gebiet der Temperaturmessung gesucht werden. Es fällt dann auf, dass Andrussow über eine eventuelle Kalibrierung der benutzten Instrumente (Thermoelement und Millivoltmeter) nichts mitteilt. Auch muss es bemerkenswert erscheinen, dass er mit derselben Apparatur den Dissoziationspunkt vom Cadmiumkarbonat zu 344° bestimmt[1]),

[1]) Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 273 (1925).

während er früher zusammen mit Centnerszwer[1]) unter Benutzung eines Quecksilberthermometers 357° gefunden hat. Der Einwurf, welchen Andrussow gegen diese früheren Messungen erhebt, dass nämlich die Herstellung von Kohlensäuredrucken unter 1 Atm. durch Verdünnen mit Luft zu Fehlern geführt haben kann, gilt nicht für die Bestimmung des Dissoziationspunkts bei Atmosphärendruck. Es ist zwar möglich, dass in den Versuchen von Centnerszwer und Andrussow Überhitzungserscheinungen den Dissoziationspunkt zu hoch ausfallen liessen, aber die Kurven der Fig. 3, S. 86 der zitierten Arbeit von Centnerszwer und Andrussow zeigen unzweideutig, dass die Dissoziation schon bei Temperaturen oberhalb 344° rückgängig verläuft.

Die Dissoziation von Magnesiumkarbonat.

Nach der beschriebenen Methode wurde auch die thermische Dissoziation von Magnesiumkarbonat untersucht, wobei in zwei Versuchen mit natürlichem Magnesit die Temperatur beginnender Dissoziation zu 484°, bzw. 481° gefunden wurde. Da indessen eine Umkehrung des Prozesses, eine Absorption von Kohlendioxyd durch das gebildete Magnesiumoxyd, bei keiner Temperatur nachgewiesen werden konnte, weder mit trockener noch mit feuchter Kohlensäure, geben diese Resultate offenbar nur einen Maximalwert für die wahre Dissoziationstemperatur.

Alle Untersuchungen, welche über diese Reaktion ausgeführt worden sind, stimmen darin überein, dass sie die ausserordentliche Trägheit zeigen, womit sie verläuft. Auf diesen Umstand muss man wohl auch die sonst unerklärlichen Diskrepanzen zwischen den Resultaten verschiedener Forscher zurückführen. Marc und Šimek[2]) fanden, dass sowohl die Dissoziation wie die Wiedervereinigung durch die Anwesenheit von Wasserdampf wesentlich beschleunigt werden, und benutzten darum zu ihren endgültigen Versuchen ein feuchtes Präparat. Da die Zulässigkeit dieses Verfahrens von Manchot und Lorenz[3]) bezweifelt worden ist, sollen einige Tatsachen angeführt werden, die es wahrscheinlich machen, dass die Resultate von Marc und Šimek richtig sind.

1. Wenn man ihre Messungen graphisch darstellt, indem man $\log p$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt (p Kohlensäuredruck, T absolute Temperatur),

[1]) Centnerszwer und Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **82**, 17 (1913).
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **134**, 297 (1924).

findet man, dass sie sich mit guter Annäherung um eine gerade Linie gruppieren. Sie sind also in Übereinstimmung mit der van 't Hoffschen Reaktionsisochore. Mit der von Manchot und Lorenz diskutierten Möglichkeit, dass es sich bei diesen Messungen nicht um eine gewöhnliche Dissoziation, sondern um eine Hydrolyse nach der Gleichung $MgCO_3 + H_2O = Mg(OH)_2 + CO_2$ drehen sollte[1]), wäre diese Tatsache nur dann vereinbar, wenn Wasser in grossem Überschuss zugegen gewesen wäre. Die anwesende Wassermenge war aber nur diejenige, welche ein „nicht vorgetrocknetes" Präparat von künstlichem Magnesit enthält. Dass diese nicht besonders gross war, geht aus der Beschreibung einiger Versuche an demselben Material hervor, die „mit absichtlich durch längeres Liegen an der Luft stark angefeuchtetem Karbonat" ausgeführt wurden. Manchot und Lorenz haben unter vergleichbaren Bedingungen einen Wassergehalt von 1·4 % gefunden, was 6·6 Mol Wasser auf 100 Mol Karbonat entspricht. Die Wassermenge war deshalb sicher nicht gross im Verhältnis zur abgespaltenen Kohlensäuremenge, denn aus den Angaben der Verfasser berechnet sich die Zersetzung zu Maximal 22 % bis 37 %. Wahrscheinlich war sie nicht einmal ausreichend, um die Abspaltung der beobachteten Kohlensäuremengen durch Hydrolyse zu bewirken[2]).

2. Aus der Dissoziationsisochore ergibt sich die Dissoziationswärme zu 24500 Kalorien. Zu einer thermochemischen Prüfung dieses Wertes fehlen leider die nötigen Daten, aber eine angenäherte Prüfung mittels des Nernstschen Wärmesatzes kann durch Heranziehen der Regel von Le Chatelier und Matignon erreicht werden. Das Resultat findet sich in Tabelle 3, wo auch die Daten für einige andere Karbonate mitgenommen sind.

Der Zusammenhang mit dem Nernstschen Wärmesatz und die der Prüfung zugrundeliegenden Voraussetzungen gehen deutlicher hervor, wenn man ihr die folgende Form gibt. Wenn man annimmt, dass die Differenzen zwischen den Molarwärmen von $MgCO_3$ und MgO, bzw. $CaCO_3$ und CaO bei jeder Temperatur gleich gross sind, was mit guter Annäherung zutreffen dürfte, so folgt dasselbe für die Differenzen zwischen den Entropien

$$S_{MgCO_3} - S_{MgO} = S_{CaCO_3} - S_{CaO}\,.$$

---

[1]) Vorhandene Messungen über die Dissoziation von Magnesiumhydroxyd zeigen übrigens, wie schon Marc und Šimek hervorhoben, dass diese Reaktion unter den Versuchsbedingungen nicht stattfinden sollte.

[2]) In einem von Manchot und Lorenz zur Stütze ihrer Auffassung herangezogenen Versuche (loc. cit., S. 308) war dies entschieden nicht der Fall.

Tabelle 3.

Substanz	Dissoziations-wärme[1]) in cal.	Dissoziations-punkt in Grad K	$\frac{Q}{T}$	Bemerkungen
$CdCO_3$	22800	617	36·9	Andrussow[2])
$MgCO_3$	24500	675	36·2	Marc und Šimek
$MgCO_3$	60863	814	75	Manchot und Lorenz
$CaCO_3$	38870	1169	33·25	siehe Bäckström, loc cit.

Die die Dissoziation begleitende Entropievergrösserung

$$\varDelta S = S_{CO_2} + S_{MgO} - S_{MgCO_3}$$

setzt sich nur aus dieser Differenz und der Entropie der Kohlensäure zusammen und sollte demnach bei jeder Temperatur für beide Karbonate dieselbe sein. Für $CaCO_3$ beträgt $\varDelta S$ bei 25° C 38·05 cal./Grad[3]). Mittels der spezifischen Wärmen auf 402° umgerechnet, ergibt dies 36·3 Entropieeinheiten, was mit dem Wert von Mark und Šimek vortrefflich übereinstimmt[4]).

Der Wert für $\varDelta S$, welcher sich aus den Messungen von Manchot und Lorenz ergibt, ist auch in der Tabelle aufgenommen worden. Wie ersichtlich, stimmt er nicht mit der Regel von Le Chatelier-Matignon überein, und es lässt sich in der Tat zeigen, dass er mit dem Nernstschen Wärmesatz ganz unvereinbar ist. Die Entropie der Kohlensäure ist auf verschiedenen Wegen bestimmt worden und beträgt bei 25° C etwa 49 cal./Grad[5]). Wenn man mittels der spezifischen Wärme[6]) auf 541° umrechnet, erhält man 59 cal./Grad, welcher Wert höchstens auf 2 Einheiten unsicher ist. Mit $\varDelta S = 75$ bekommt man dann für $S_{MgCO_3} - S_{MgO}$: -16 cal./Grad, also einen negativen Wert, was natürlich ausgeschlossen ist, da die Molarwärmen des Karbonats grösser sein müssen als die des Oxyds.

Dass der von Manchot und Lorenz erhaltene Wert für die Dissoziationswärme auffallend gross ist, ergibt sich schon aus einem Vergleich mit den Werten für $CaCO_3$, $SrCO_3$ und $BaCO_3$. Diese sind

[1]) Aus der Dissoziationsisochore berechnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 79 (1925).

[3]) Bäckström, loc. cit.

[4]) Die Dissoziationswärmen in der Tabelle beziehen sich auf die Dissoziationstemperatur, weshalb $\frac{Q}{T} = \varDelta S$.

[5]) Bäckström, loc. cit.

[6]) Lewis und Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1128 (1912).

bei Zimmertemperatur 42600[1]), 57300 und 63440 Kalorien[2]). Er ist aber auch aus Gleichgewichtsmessungen berechnet worden, an denen das wichtigste Kriterium eines Gleichgewichts fehlt, nämlich das der Reversibilität. Da dasselbe von den Bestimmungen von Centnerszwer und Bružs[3]) gilt, muss wohl vorläufig dahingestellt werden, ob die von ihnen gefundenen Zwischenprodukte bei der Dissoziation von Magnesiumkarbonat wirklich existieren. Auf Grund der Erfahrungen von Marc nnd Šimek erscheint es durchaus möglich, den von ihnen gefundenen Reaktionsverlauf dadurch zu erklären, dass das im Karbonat vorhandene Wasser von der entweichenden Kohlensäure allmählich entfernt wird, was eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt, die schliesslich eine Erhöhung der Temperatur nötig macht, um wieder eine messbare Geschwindigkeit zu erhalten. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass nach übereinstimmenden Erfahrungen das in den Kristallen eingeschlossene Wasser einen weit grösseren Einfluss auf den Dissoziationsverlauf ausübt als das oberflächlich adsorbierte. Das Erstere wird nur bei einer Temperatur entweichen können, wo sein Druck gross genug ist, um im Kristall Risse zu bilden. Die hierzu nötige Temperatur wird offenbar bei kleineren Einschlüssen höher sein als bei grösseren; wenn Einschlüsse verschiedener Grösse im Versuchsmaterial vorkommen, wird daher bei einer gegebenen Temperatur nur ein gewisser Teil des Wassers entweichen[4]). Dies ist in Übereinstimmung mit Versuchen von Marc und Šimek. Dieser Umstand kann dann, in Vereinigung mit der katalytischen Wirkung des Wasserdampfes auf die Dissoziation, leicht den Anschein geben, dass die Reaktion in Stufen verläuft.

Der Befund von Centnerszwer und Bružs, dass der (scheinbare) Dissoziationspunkt eines Magnesits, welcher unter gewöhnlichen Umständen bei 402° zu dissoziieren begann, durch längeres Erhitzen bei 380° bis 400° auf 437° erhöht wurde, erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass unter diesen Umständen das bei Temperaturen unter 400° abgegebene Wasser Zeit hatte, vom Karbonat fortzudiffundieren

[1]) Bäckström, loc. cit.

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 237 (1925).

[4]) Bei Temperaturen, welche oberhalb der Dissoziationstemperatur bei dem betreffenden Druck liegen, kommt noch das Moment hinzu, dass die Zersetzung der Substanz zum Blosslegen von Einschlüssen führt. Hierauf haben Marc und Šimek gewisse sprunghafte Veränderungen in der Dissoziationsgeschwindigkeit zurückgeführt.

und daher seine katalytische Wirkung nicht zur Geltung kam[1]. Die von den Verfassern vorgeschlagene Erklärung, dass der Magnesit durch die beschriebene Behandlung in eine stabilere Form übergehen sollte, wird durch keine andere Tatsache gestützt.

Zusammenfassung.

Bei einer Untersuchung über die thermische Dissoziation des Calciumkarbonats hat Andrussow nach seiner „Differentialmethode" Resultate bekommen, welche mit den nach der statischen Methode erhaltenen nicht übereinstimmen, was er auf die Verschiedenheit der benutzten Methoden zurückzuführen sucht. Durch Heranziehen einiger älteren Versuche des Verfassers, die nach einer der Andrussowschen sehr ähnlichen Methode ausgeführt wurden, wird es wahrscheinlich gemacht, dass die Erklärung für die mangelnde Übereinstimmung eher auf dem Gebiet der Temperaturmessung zu suchen ist.

Verschiedene Untersuchungen über die thermische Dissoziation von Magnesiumkarbonat werden diskutiert und es wird mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes gezeigt, dass die Resultate von Marc und Šimek die zuverlässigsten sein dürften.

Stockholm, Nobelinstitut für physikalische Chemie.

Februar 1926.

Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von H. L. J. Bäckström.

Von

Leonid Andrussow.

Die Schwierigkeiten bei der Feststellung der Dissoziationsspannungen liegen bei niedrigen Temperaturen (z. B. bei Karbonaten des Zinks, Cadmiums oder Magnesiums) in der trägen Einstellung des Gleichgewichts. Aber auch bei hohen Temperaturen (über Rotglut), wo die Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen bedeutend grösser und die Verzögerungserscheinungen geringer sind, kann man nicht die grosse Streuung der Messergebnisse nur auf die Ungenauigkeit der eigentlichen Temperaturmessungen zurückführen. Bei meinen Messungen wurde selbstverständlich das Thermoelement nebst dem Millivoltmeter geeicht; und wenn auch der Unterschied zwischen den Messungen von Johnston und von mir verhältnismässig nicht gross ist, so steht er doch ausserhalb der Fehlergrenzen.

---

[1] Nach dieser Betrachtungsweise sollte es möglich sein, durch vorhergehendes Erhitzen auf höhere Temperaturen (unter Kohlensäuredruck) den scheinbaren Dissoziationspunkt von Magnesit zu erhöhen.

Über die Kontraktionskonstanten der Metallsalzhydrate.

Von

A. Balandin.

(Eingegangen am 4. 3. 26.)

Betrachtet man die relative Kontraktion, die bei der Reaktion der Vereinigung von ein und demselben Metalloid oder von Elementen eines Säureradikals mit verschiedenen Metallen entsteht, so sieht man[1]), dass die Grösse der Kontraktionskonstante C (die dem Verhältnis der Molvolumina im festen Zustande nach und vor der Reaktion gleich ist) von zwei Hauptfaktoren beeinflusst wird:

1. Bildungsenergie der Moleküle U: Die Kontraktionskonstante nimmt mit zunehmendem U in erster Annäherung nach der Formel

$$C = K - \frac{U}{U_0} \qquad (1)$$

ab (das gilt für Verbindungen gleicher Wertigkeit). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, C aus U oder U aus C zu berechnen, und daraus ersieht man, welche Wichtigkeit das Molekularvolumen und die Kontraktion für die chemische Dynamik erlangen können.

2. Wertigkeit: Mit steigender Zahl der an das Metall gebundenen elektronegativen Gruppen steigt der U_0-Wert in Formel (1).

In graphischer Darstellung (U auf der Abszisse und C auf der Ordinate aufgetragen) erhält man eine Schar von Geraden, die mit dem Steigen der Wertigkeit stets unter mehr und mehr scharfen Winkeln die Abszissenachse schneiden. Das Gesagte betrifft hauptsächlich die Verbindungen I. Ordnung, die durch das Zusammentreten der Atome zweier verschiedener Elemente entstehen.

Andererseits wurde von Biltz und seinen Mitarbeitern[2]) ein Satz aufgestellt, der aussagt, dass die Molekularvolumina von Ammoniakaten und Verbindungen der Metalle mittleren Edelkeitgrades additiv aus den

---

[1]) A. Balandin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 123 (1925).

[2]) W. Biltz und E. Birk, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 125 (1924).

Molvolumina ihrer Bestandteite beim absoluten Nullpunkt zusammengesetzt seien.

Da diese zwei Ergebnisse in Widerspruch miteinander zu stehen scheinen, ist es nun notwendig, durch weitere Untersuchungen in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen. In dieser Abhandlung will ich die Ergebnisse solch einer Untersuchung über die Kontraktionskonstanten der Verbindungen steigenden Komplexitätsgrades nach Werner[1]) mitteilen. Dazu würde es genügen, von den Werten für die Haloidverbindungen, die früher angegeben waren, zu denen der Komplexsalze (z. B. Chlorplatinate und verwandte Halogenosalze) überzugehen. Es fehlen aber viele experimentelle Daten über deren Dichten und Bildungswärmen, und deshalb sind wir genötigt, uns den Sauerstoffverbindungen zuzuwenden. Diese besitzen aber manche individuelle Eigentümlichkeiten[2]) und sind in einigen Hinsichten schwer experimentell zu untersuchen. Daher geben die Werte für die Sauerstoffverbindungen grössere Abweichungen in Formel (1) und sind weniger sicher als z. B. die entsprechenden Daten für die Chloride; sie sind trotzdem imstande, wie sich zeigen wird, eine unzweideutige Antwort auf die gestellten Fragen zu geben.

I. Als einfachstes Beispiel wollen wir die Kontraktion, die bei der Reaktion des Typus

$$Me + O = MeO \qquad \text{(I)}$$

entsteht, betrachten. Das Endprodukt ist eine Verbindung erster Ordnung.

In der V. Spalte sind die beobachteten Kontraktionskonstanten angegeben, die in den meisten Fällen (ausser *Sr*, *Mn*, *Zn* und *Pb*) genügend gut mit den nach Formel (1) ($K = 0{\cdot}820$, $U_0 = 384$) berechneten (Spalte VI) übereinstimmen. Indem man analoge Rechnungen für Oxyde der dreiwertigen Elemente ausführt, bekommt man für U_0 einen höheren Wert, als für die zweiwertigen, und für die einwertigen einen kleineren als für die zweiwertigen; sehr ähnliche Verhältnisse treffen wir auch bei den Chloriden usw., wie schon früher von mir gezeigt wurde. Dieses Beispiel wird uns als Übergang von den Verbindungen I. Ordnung zu den Verbindungen II. Ordnung dienen.

---

[1]) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Braunschweig, Vieweg 1923.

[2]) „.... Es muss sofort bemerkt werden, dass der ausgeprägt assoziierte Zustand mancher Oxyde dieses Verhalten insofern etwas unübersichtlich gestaltet, als wir in vielen Fällen nicht die Eigenschaften der einfachen Oxyde beobachten können, sondern nur die der polymeren Oxyde“ (Werner-Pfeiffer, loc. cit., S. 107).

Tabelle 1[1]).

$$V_0 = 11{\cdot}3 \qquad C_{\text{beob.}} = \frac{V_{MeO}}{V_{Me} + V_0}; \qquad C_{\text{ber.}} = 0{\cdot}820 - \frac{U}{384}.$$

Verbindung	U kg/cal.	Molvolumen des Metalls V_{Me}	Molvolumen des Oxyds V_{MeO}	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$ in % des Ausgangsvolumen	$C_{\text{ber.}} \cdot 100$
MgO	144	14·0	11·2	44·3	44·5
CaO	143	25·9	16·95	45·5	44·8
SrO	139	32·8	23·9	(54·2)	45·8
BaO	126	39·0	26·8	53·3	49·3
BeO	120	4·9	8·34	51·5	50·8
MnO	90	7·4	13·9	(74·4)	58·6
ZnO	85	9·1	14·4	(70·6)	59·9
CdO	63	13·0	15·75	64·8	65·6
PbO	53	18·3	23·45	(79·2)	68·2
CoO	45·7	6·6	13·2	73·7	70·1
CuO	37	7·1	12·45	67·6	72·4
HgO	21	14·1	19·45	76·6	76·5
NO	−22	13·6	23·6	94·9	87·7

II. Zwei Moleküle verschiedener Oxyde können eine Verbindung der höheren (II.) Ordnung, z. B. nach dem Schema

$$MeO + SO_3 = MeSO_4 \tag{II}$$

geben. Es entsteht dabei eine Anlagerungsverbindung nach Werner. Diese Reaktion ist von einer minderen relativen Kontraktion als die erste begleitet. Formel (1) bleibt in diesem Falle mehr oder weniger anwendbar. Die Kontraktionskonstanten verändern sich in engeren Grenzen, als im I. Falle: von 72·9 ($SrSO_4$) bis 87·7 ($BeSO_4$), während die C der Oxyde derselben Metalle zwischen den Werten 44·3 (MgO) und 76·6 (HgO) liegen. Das Gesagte wird von Zahlen der folgenden Tabelle bestätigt.

Wir sehen, dass $U_0 = 495$ grösser ist, als bei der Reaktion $Me + O = MeO$. Die Metalle in der Tabelle 2 sind in einer ganz anderen Reihenfolge angeordnet als in Tabelle 1. Mit solch einer Umkehrung der Reihen hatten wir schon früher zu tun (z. B. Chloride und Fluoride eines und desselben Metalls[2]).

---

[1]) Die Verbindungen in den Tabellen sind nach sinkenden U-Werten angeordnet. Die Daten sind meistens den Landoltschen Tabellen entnommen.

[2]) A. Balandin, loc. cit.

Tabelle 2.

$V_{SO_3} = 40{\cdot}64; \quad C_{beob.} = \frac{V_{MeSO_4}}{V_{MeO} + V_{SO_3}}; \quad C_{ber.} = 0{\cdot}930 - \frac{U}{495}.$

Verbindung	U kg/cal.	V_{MeO}	V_{MeSO_4}	$C_{beob.} \cdot 100$	$C_{ber.} \cdot 100$
$BaSO_4$	103	28·8	51·8	74·5	72·2
$SrSO_4$	88	23·9	47·1	72·9	75·2
$CaSO_4$	72	16·95	45·8	79·5	78·8
$CdSO_4$	65	15·75	44·4	78·6	79·9
$CoSO_4$	63 [1]	13·2	43·9	81·5	80·3
$PbSO_4$	58	23·4	47·8	(74·5)	81·3
$MnSO_4$	55·7 [1]	13·9	51·2	(94·0)	81·7
$MgSO_4$	53	11·2	45·2	87·0	82·3
$BeSO_4$	49·8 [1]	8·34	43·0	87·7	82·9
$CuSO_4$	47	12·45	44·7	84·2	83·5
$HgSO_4$	40	19·4	46·0	(76·4)	84·1
$ZnSO_4$	40	14·4	46·2	83·8	84·1

III. Betrachtet man endlich die Reaktionen der Bildungen von Verbindungen III. Ordnung, bei denen zum Salzmolekül eine Einlagerung noch anderer Moleküle stattfindet, z. B.

$$MeSO_4 + nH_2O = MeSO_4 \,.\, nH_2O \qquad \text{(III)}$$

und wo schon Nebenvalenzkräfte ins Spiel treten, beobachtet man eine sehr wichtige Tatsache: die Gerade $C = F(U)$ wird horizontal, die relativen Kontraktionen aller Metallsalzhydrate des in Betracht kommenden Typus bleiben konstant (oder streng gesagt sie schwingen in engen Grenzen um einen konstanten Wert) und hängen nicht von der Zahl der eingelagerten Wassermoleküle und auch nicht von der Hydratationsenergie ab.

Somit haben wir es bei den Metallsalzhydraten mit einem Grenzfall zu tun, der mit dem in den ersten zwei Fällen beobachteten Steigen des U_0-Werts mit steigender Komplizität der Reaktion im Einklang steht. In der Tabelle 3 (V. Spalte) sind die Kontraktionskonstanten der Hydrate der Sulfate der zweiwertigen Metalle zusammengestellt, die tatsächlich keinen Gang haben und in keinem Zusammenhang mit den Hydratationswärmen (I. Spalte) stehen.

---

[1]) G. Marchal, Journ. de chimie phys. **22**, 325 (1925).

Tabelle 3.

$$V_{H_2O_{Eis}} = 19{\cdot}64; \qquad C_{\text{beob.}} = \frac{V_{MeSO_4 \cdot nH_2O}}{V_{MeSO_4} + n V_{H_2O}}.$$

Verbindung	U kg/cal.	V_{MeSO_4}	$V_{MeSO_4 \cdot n H_2O}$	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	24·08	45·2	146·7	80·3
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	22·69	46·2	142·7	77·7
$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	—	50·8	146·3	77·7
$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	—	43·9	146·1	80·6
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	18·55	44·7	109·9	(76·9)
$MgSO_4 \cdot 5\,H_2O$	~18·0	45·2	122·5	85·4
$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$	13·75	51·2	115·4	77·2
$MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	11·50	51·2	105·9	81·5
$BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	—	43·0	103·5	85·1
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$	8·08	44·4	83·0	85·8
$MgSO_4 \cdot H_2O$	6·98	45·2	54·3	83·7
$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	4·74	β — 52·7 [1]	74·2	80·9
				Mittel: 81·4

Dies sind keineswegs einzelne Resultate. Dieselben Verhältnisse finden sich auch bei anderen Kristallhydraten, z. B. bei den Chloriden der zweiwertigen Metalle und bei den Sulfaten anderer Wertigkeiten, was aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 4.

$$V_{H_2O} = 19{\cdot}64; \qquad C = \frac{V_{MeCl_2 \cdot nH_2O}}{V_{MeCl_2} + n V_{H_2O}}.$$

Verbindung	U kg/cal.	V_{MeCl_2}	$V_{MeCl_2 \cdot nH_2O}$	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	32·97	41·05	129·6	81·5
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	21·75	51·58	132·4	78·2
$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	18·44	51·90	135·7	80·0
$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	—	38·7	129·0	82·6
$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$	15·15	42·44	103·3	85·3
$MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$	14·47	42·26	98·5	81·5
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	7·00	54·00	78·8	84·5
$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$	6·87	44·04	68·2	81·8
$CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$	5·6	45·27	65·9	78·0
				Mittel: 81·4

[1]) G. Linck und H. Jung, Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 413 (1924).

Es ist bemerkenswert, dass das Mittel der Kontraktionskonstanten der Hydrate der zweiwertigen Sulfate und Chloride einen und denselben Wert besitzt.

Tabelle 5.

$$V_{H_2O} = 19{\cdot}64; \qquad C = \frac{V_{Me_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O}}{V_{Me_2(SO_4)_3} + n\,V_{H_2O}}.$$

Verbindung	$V_{Me_2(SO_4)_3}$	$V_{Me_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O}$	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$	126·3	411·7	85·8
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	177·9	240·0	(71·9)
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	157·3	255·3	76·4
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	145·3	247·0	81·7
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$	153·3	208·0	82·7
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	153·3	253·3	81·6
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	145·6	248·0	81·95
$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	169·5	241·5	73·9
$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	167·3	237·0	73·2
			Mittel: 79·7

$$C = \frac{V_{Me_2SO_4 \cdot nH_2O}}{V_{Me_2SO_4} + n\,V_{H_2O}}$$

Verbindung	$V_{Me_2SO_4}$	$V_{Me_2SO_4 \cdot nH_2O}$	$C_{\text{beob.}} \cdot 100$
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	49·7	62·5	90·4
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	52·7	220·0	88·2

Somit kann die Wernersche prinzipielle Trennung der Verbindungen höherer Ordnung in zwei Gruppen: Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen, auch im Falle der Kontraktionskonstanten angewendet werden. Auf die Kontraktionskonstanten der Einlagerungsverbindungen im Gegensatz zu den Anlagerungsverbindungen übt die Bildungswärme keinen Einfluss aus.

Es kann aus dem Gesagten eine praktische Regel gezogen werden: Metallsalzhydrate zeigen infolge der Konstanz ihrer relativen Kontraktionen eine Additivität des Molekularvolumens. Tatsächlich bekommt man aus dem Verhältnis

$$C = \frac{V}{\Sigma V_0} = \frac{V_{\text{Salz} \cdot n\,\text{aq}}}{V_{\text{Salz}} + n\,V_{\text{aq}}} = K \tag{2}$$

auf formalem Wege

$$V_{\text{Salz} \cdot n\,\text{aq}} = K \cdot V_{\text{Salz}} + n \cdot K \cdot V_{\text{aq}}, \tag{3}$$

d. h.: das Metallsalzhydratmolekularvolumen kann durch Addition von zwei Gliedern berechnet werden: das eine ist das mit K multiplizierte Molvolumen des entwässerten Salzes und das zweite besteht aus n mit K multiplizierten Volumina des Wassers (Eises); n ist hierbei aus

der chemischen Formel des Hydrats entnommen[1]). Die Tabelle 6 zeigt den Grad der Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der auf diesem Wege berechneten Molvolumina. In Formel (3) wurde $K = 0.815$ gesetzt.

Tabelle 6.

Hydrat	Molvolumen	
	ber.	beob.
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	76·0	78·8
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	138·4	135·7
$CaCl_2 \cdot 6H_2C$	138·2	132·4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	129·6	129·6
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	127·5	129·0
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	98·4	98·5
$CdCl_2 \cdot 2H_2O$	68·9	65·9
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	98·6	103·3
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	68·0	68·2

Die Abweichung der auf Grund der Formel (3) berechneten Molvolumenwerten von den experimentell bestimmten ist nämlich gleich der Abweichung der beobachteten Kontraktionskonstanten vom konstanten Wert (siehe Tabellen 3, 4 und 5). Für die Sulfate ist sie etwas grösser, als für die Chloride. Es ist eine Reihe Metallsalzhydrate des in Betracht kommenden Typus bekannt, deren Dichten noch nicht bestimmt wurden; es ist von Interesse, sie zu bestimmen und mit den berechneten zu vergleichen.

Somit ist es ohne weiteres klar, dass die Regel nur für die Verbindungen höherer Ordnungen gilt. Bei Verbindungen I. Ordnung, bei Anlagerungsverbindungen und in den Fällen, wenn die Kontraktionskonstanten der Verbindungen aus den Elementen berechnet werden, kann infolge des Einflusses der Wärmeeffekte von solcher Additivität keine Rede sein[2]).

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluss der steigenden Komplizität der Vereinigung nach dem Schema: 1. $Me + O = MeO$; 2. $MeO + SO_4 = MeSO_4$; 3. $MeSO_4 + nH_2O = MeSO_4 \cdot nH_2O$ auf die Kontraktionskonstante

[1]) Dieses Ergebnis fällt mit dem von Biltz gefundenen Satze der Additivität zusammen: setzt man in Formel (2) statt des hier benutzten Wasservolumenwerts den Biltzschen Nullpunktwert ein, so bekommt man angenähert

$$C = 1 \quad \text{und} \quad V_{\text{Salz} \cdot \text{n.aq.}} = V_{\text{Salz}} + nV_{\text{aq.}}$$

[2]) Vgl. auch J. J. Saslawsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **146**, 315 (1925).

$$C = \frac{\text{Molvolumen der Stoffe nach der Reaktion}}{\text{Molvolumen der Stoffe vor der Reaktion}}$$

untersucht (57 Reaktionen). Die früher abgeleitete Formel $C = K - \frac{U}{U_0}$, wo U den Wärmeeffekt bedeutet, bleibt in den meisten Fällen anwendbar. Mit Komplizierung des Reaktionstypus steigt U_0, und bei der Bildung der Metallsalzhydrate wird C von U unabhängig (U_0 praktisch $= \infty$). Diese Gesetzmässigkeit legt den Grenzfall fest, indem die Berechnung der Dichten aus den Wärmetönungen schon prinzipiell unmöglich wird, gibt aber andererseits die Möglichkeit, die Molvolumina der Metallsalzhydrate annähernd zu berechnen, da sie zu einer Additivität des Volumens führt.

Die Wernerschen Anlagerungsverbindungen unterscheiden sich von den Einlagerungsverbindungen durch die Konstanz der C für die letzteren.

Moskau, Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. I. Universität.
18. Februar 1926.

Die elektromotorische Kraft von Calciumelektroden.

Von

C. Drucker und F. Luft.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 25.)

1. Calciumamalgamketten und Fehlerquellen.

Das elektromotorische Verhalten von Alkaliamalgamen gegen wässerige Lösungen ist gegenwärtig ohne grosse Schwierigkeiten gut messbar. Kalium und Natrium geben, als verdünnte Amalgame verwendet, Werte, die auf 0·1 Millivolt oder vielleicht sogar noch genauer reproduzierbar sind, und zwar in Salzlösungen von weniger als 0·1 Mol/Liter. Auch das Barium und, wie es scheint, das Strontium lassen sich so untersuchen. Etwas weniger günstig verhält sich Lithium, doch gelingt auch bei diesem die Messung mit der erwähnten Sicherheit, wenn man sorgfältig arbeitet. Dagegen macht das Calcium recht grosse Schwierigkeiten, wie die wenigen an ihm bis jetzt vorgenommenen Untersuchungen zeigen[1]).

In Fortsetzung früherer, zum Zwecke der Aufklärung der Anomalie starker Elektrolyte durchgeführter Arbeiten haben wir uns jetzt bemüht, das Calcium elektrometrisch zu studieren. Dabei erwies sich die Notwendigkeit systematischer Prüfung der Bedingungen, unter welchen überhaupt reproduzierbare Messungen zu erhalten sind[2]), und es gelang diese aufzufinden und Messungsfehler von mehr als einigen Bruchteilen eines Millivolt zu vermeiden.

Beim Arbeiten mit leichtzersetzlichen Amalgamen hat man oft Wasserstoff durch die Salzlösungen geleitet. Dies kann, wegen der Grösse des Wasserstoffgleichgewichtsdruckes, nur Entfernung von Sauerstoff bewirken, aber die direkte Einwirkung des Amalgams auf das Lösungswasser natürlich nicht beeinflussen. Wir fanden in Übereinstimmung mit den an Lithium gewonnenen Ergebnissen[3]), dass dieses

[1]) Zitate folgen weiter unten.

[2]) Ausführlicher sind unsere Untersuchungen in der Dissertation von F. Luft, Leipzig 1925, dargestellt.

[3]) Drucker und Riethof, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 1 (1924).

Wasserstoffdurchleiten gar nichts nützte, wenn die Lösungen vorher von Sauerstoff befreit waren. Ja sogar wenn Sauerstoff während der Messung durchgeleitet wurde, trat eine merkbare Störung kaum auf.

Die direkte Wasserzersetzung kann durch grosse Reinheit der Amalgamoberfläche verzögert werden. Um ihren Einfluss zurückzudrängen, werden bekanntlich Lösung und Amalgam ständig oder in kurzen Intervallen erneuert. Die schnellste Amalgamerneuerung erzielt man mittels Strahlelektroden, und wir haben deshalb zunächst mit solchen gearbeitet. Sie erwiesen sich aber als völlig unverwendbar, und desgleichen waren auch dann keine brauchbaren Resultate zu erhalten, wenn man das Amalgam in eine kleine Becherelektrode laufen liess, wo es beständig überfloss. Bei diesen Versuchen zeigte sich ein höchst störender Effekt, indem das Kapillarelektrometer nie zur Ruhe kam, sondern bei ganz rasch nacheinander folgenden Kontaktschlüssen unregelmässig und sehr weit ausschlug. Möglicherweise war dies durch einen Oberflächenspannungseinfluss verursacht.

Es konnte danach nur mit der ruhenden aber oft erneuerten Oberfläche gearbeitet werden. Dabei ist zu beachten, dass die nie ganz zu vermeidende Wasserzersetzung die Spannung zwischen Elektrode und Lösung vermindert, und dass die Grösse dieses Einflusses von der Konzentration des Metalls im Amalgam und des Salzes in der Lösung bestimmt wird. Wenn die Salzlösung hohe Konzentration hat, das Amalgam aber sehr verdünnt ist, wird die Salzlösung sich wenig verändern, dagegen der Lösungsdruck der Elektrode sinken. Bei verdünnter Salzlösung und hochkonzentriertem Amalgam wird wesentlich die Ionenkonzentration geändert, das Amalgam aber nur wenig. Wenn nun nicht, was kaum anzunehmen ist, die Zersetzungsgeschwindigkeit mit den Konzentrationen von Amalgam und Lösung in ganz gleicher inverser Weise variiert, so wird es ein optimales Konzentrationsgebiet geben, innerhalb dessen die Störung die kleinsten Beträge erreicht. Dies ist in der Tat hier beobachtet worden, und zwar fanden wir das Gebiet recht eng; innerhalb des von uns untersuchten Konzentrationsintervalls der Chlorcalciumlösung von 0·1 bis 0·01 Mol/Liter konnte man brauchbare Ergebnisse mit einem Amalgam von 0·02 bis 0·05 Gewichtsprozent *Ca* erhalten, während sowohl bei höherem wie bei geringerem Gehalte schlechte Resultate gefunden wurden[1]. Die

[1] Es ist in diesem Zusammenhange von Interesse, dass Lucasse (Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 743 (1925), der bisher als einziger gute Messungen an *Ca*-Amalgam ausführen konnte, dessen Arbeit aber etwa 1 Jahr nach Abschluss der hier erwähnten Voruntersuchung erschien, ebenfalls Amalgam von 0·02% verwendete.

Enge dieses Intervalls erklärt, warum gerade bei Calcium die Messung früher auf Schwierigkeiten gestossen ist, während man z. B. bei *Na* sowohl mit 0·2% wie mit 0·001% gut hat arbeiten können.

Weiterhin erwies sich als wichtig die Grösse der Oberfläche. Wir konnten bei verdünnten Lösungen nur mit Flächen von etwa 1·8 cm² — d. h. Rohröffnungen von 15 mm Durchmesser — gute Resultate erhalten, bei den höher konzentrierten Lösungen dagegen schon mit kleineren.

Ergebnisse dieser Versuche, an der Kette

Ca_xHg	$CaCl_2$	KCl	KCl $HgCl$	Hg
	c	3 norm.	1·0 n.	

gewonnen, und als Differenz von zwei solchen Kombinationen mit verschiedener Salzkonzentration in Millivolt ausgedrückt, zeigt folgende Tabelle, in der c_1 und c_2 die Lösungskonzentrationen in Mol/Liter, d die Elektrodendurchmesser in Millimeter angeben.

Tabelle 1.

d	$c_1 = 0·1$ $c_2 = 0·05$	$c_1 = 0·05$ $c_2 = 0·02$	$c_1 = 0·02$ $c_2 = 0·01$
4	8·5	9·8	6·7
	8·3	10·6	5·3
	—	10·1	4·3
	—	10·2	5·1
9	8·4	10·4	4·2
	8·6	10·6	6·3
	7·9	10·6	6·2
	8·7	10·4	6·2
	8·5	10·3	6·6
	8·2	10·7	—
	—	10·8	—
	—	10·3	—
15	8·2	10·1	8·6
	8·0	10·4	8·3
	—	10·3	8·1
	—	10·5	8·5
	—	—	8·3

Die Ursache dieses Einflusses können wir nicht angeben; dass er in älteren Untersuchungen, wo man mit sehr kleinen Elektrodenflächen gearbeitet hat, eine Rolle gespielt haben mag, halten wir für wahrscheinlich[1]).

[1]) Lucasse (siehe unten) hat Öffnungen von 2 mm verwendet, weil auch er bei engen Röhren Störungen fand. Er mass aber direkt Doppelkettenspannungen, und so mag eine Kompensation der Störung eingetreten sein. Jedenfalls stimmen seine Ergebnisse gut zu den unseren, während alle anderen abweichen.

Diese Feststellungen ergaben sich erst nach recht viel Zeit raubender systematischer Untersuchung und waren nötig, nachdem wir lange Zeit kein einziges gutes Resultat hatten erlangen können, vielmehr bisweilen Differenzen von 10, ja 100 Millivolt bei gleich ausgeführten Versuchen gefunden hatten. Sie führten zu folgender Arbeitsweise.

Das Amalgam, welches wir anfangs elektrolytisch dargestellt hatten[1], wurde synthetisch aus gewogenen Mengen von Quecksilber und reinem Calciummetall[2]) gewonnen. Man brachte das Calcium in das Gefäss *E*, Fig. 1, setzte *F* auf und öffnete den Hahn *l*, wodurch sofort — mittels einer Hochvakuumpumpe — aus dem ganzen natürlich vorher getrockneten Raum bis zum Hahn *h* die Luft entfernt wurde. *F* enthielt, einschliesslich der Hahnbohrung, eine bekannte Menge Quecksilber. Dieses liess man einfliessen, ohne dass Luft mitkam, worauf — unter Nachhilfe durch Schütteln — das Amalgam sich bildete. Die hierzu abgeschnittene Kapillarröhre *K* wurde wieder angeschmolzen, der untere Teil evakuiert und nun das Amalgam durch *K* filtriert und nach *G* gebracht. Das Rohr *n*, unterhalb des Hahns *h*, führte zur Elektrode, welche in Fig. 2 nochmals abgebildet ist. Sie endete in ein luftleeres Mundstück mit Schliffkappe, welche erst zum Messungsbeginn abgenommen wurde, nachdem das Amalgam bis zum Mundstück gelaufen war; dadurch wurde jede Berührung mit Luft und das gefährliche Eindringen von Lösung zwischen Amalgam und Rohrwand vermieden. Beim Auslaufen des Amalgams drang durch *o* (Fig. 1) reiner Wasserstoff nach. Vor jeder Neufüllung mit Amalgam wurde der Apparat bei *l*, *m*, *n*, *o* zerschnitten und gereinigt.

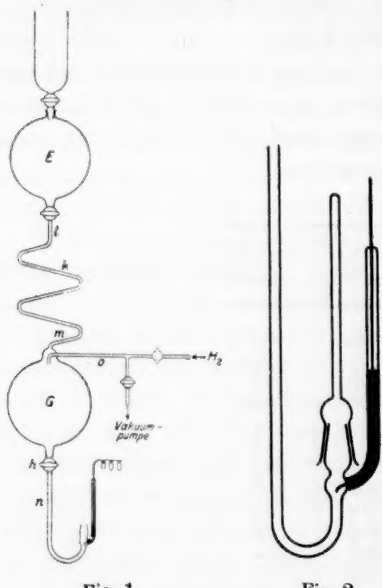


Fig. 1. Fig. 2.

---

[1]) Vgl. Drucker und Riethof, loc. cit.

[2]) Von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld. Die zylindrischen Stücke wurden auf der Drehbank vorbereitet und liefen in der kurzen Zeit bis zur Einbringung in das Vakuumgefäss nur ganz oberflächlich an. Der berechnete Gehalt fand sich auch durch nachträgliche Analyse.

Die ganze übrige Anordnung entsprach der bereits früher beschriebenen[1]) mit sachlich unwesentlichen Unterschieden. Das Kapillarelektrometer zeigte 0·2 Millivolt stets völlig sicher an.

Die Lösungen — aus reinem Salz hergestellt — wurden luftfrei gemacht; auf Benutzung eines Thermostaten haben wir verzichtet und dafür gesorgt, dass während jeder Serie vergleichbarer Messungen die Zimmertemperatur auf 1° konstant war.

Die definitiv an der Kette

Ca Amalgam	$CaCl_2$	*KCl*	*KCl HgCl*	*Hg*
x %	c	3·0 norm.	1·0 n.	

mit c Mol/Liter bei t° gewonnenen Resultate — in Volt — sind im folgenden angeführt, wobei jede einzelne Zahl natürlich den aus mehreren, selten um mehr als 0·0003 Volt differierenden, Einzelmessungen gewonnenen Mittelwert darstellt. (d ist, wie oben bemerkt, der Elektrodendurchmesser in Millimeter).

Tabelle 2.

Serie I. $t = 21^{\circ}$. $x \approx 0·02$. $d = 4$.

c	π	c	π	c	π	c	π
0·0491	2·2314	0·0993	2·2273	0·0496	2·2317	0·0994	2·2315
0·0197	2·2411	0·0496	2·2358	0·0198	2·2419	0·0498	2·2398
0·00991	2·2478	0·0198	2·2465	0·00993	2·2462	0·0198	2·2501
		0·00993	2·2518			0·009911	2·2552

Serie II. $d = 9$.

$t = 21^{\circ}$		$t = 21^{\circ}$		$t = 20^{\circ}$ $x = 0·0212$	
c	π	c	π	c	π
0·0973	2·2144	0·0479	2·2295	0·0957	2·2244
0·0487	2·2228	0·01924	2·2402	0·0478	2·2336
0·0196	2·2332			0·0195	2·2434
0·00993	2·2373				

$t = 22^{\circ}$ $x = 0·0381$		$t = 16^{\circ}$ $x = 0·0429$		$t = 18^{\circ}$ $x = 0·0335$	
c	π	c	π	c	π
0·0957	2·2377	0·0956	2·2407	0·0956	2·2237
0·0478	2·2456	0·0479	2·2493	0·0479	2·2321
0·0195	2·2559	0·0195	2·2592	0·0195	2·2424
		0·00998	2·2653	0·00998	2·2486

[1]) Drucker und Riethof, loc. cit.

$t = 20°$ $x = 0{\cdot}0256$		$t = 20°$ $x = 0{\cdot}0416$		$t = 23°$ $x = 0{\cdot}0395$	
c	π	c	x	c	π
0·0479	2·2298	0·0956	2·2361	0·0197	2·2616
0·0192	2·2405	0·0476	2·2443	0·0099	2·2682
		0·0192	2·2544		
		0·00998	2·2603		

Serie III. $d = 15$.

$t = 23°$ $x = 0{\cdot}0371$		$t = 21°$ $x = 0{\cdot}0386$		$t = 22°$ $x = 0{\cdot}0494$	
c	π	c	π	c	π
0·0991	2·2413	0·0495	2·2496	0·0991	2·2466
0·0495	2·2495	0·0197	2·2600	0·0495	2·2545
0·0197	2·2596			0·0197	2·2652
0·0099	2·2682			0·0099	2·2735

$t = 23°$ $x = 0{\cdot}0321$		$t = 21°$ $x = 0{\cdot}0256$		$t = 22°$ $x = 0{\cdot}0347$	
c	π	c	π	c	π
0·0197	2·2580	0·0495	2·2459	0·0197	2·2599
0·0099	2·2661	0·0197	2·2564	0·0099	2·2678
		0·0099	2·2649		

Reduzieren wir diese Messungen auf runde Konzentrationen von $CaCl_2$, so erhalten wir die oben S. 309 angeführten Werte der Differenzen $\Delta\pi$ für eine Kette

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} CaHg & CaCl_2 & \ldots & CaCl_2 & CaHg \\ x\,\% & c_1 & & c_2 & x\,\% \end{array}$$

unter der Annahme, dass die Diffusionsspannungen eliminiert seien. Die Mittelwerte — in Millivolt — lauten

Tabelle 3.

c_1	c_2	$\Delta\pi$
0·1	0·05	8·3
0·05	0·02	10·4
0·02	0·01	8·4

wobei für die letzte Reihe nur die 15 mm Elektroden, für die vorletzte nur die 15 mm und die 9 mm Elektroden berücksichtigt sind. Diese Mittelwerte halten wir für richtig auf einige Einheiten der letzten Stelle.

Hiernach ist also die weiterhin (siehe unten) zu diskutierende Abhängigkeit der Spannung von der Lösungskonzentration bei konstanter Amalgamkonzentration festgestellt.

Der Einfluss der Amalgamkonzentration bei konstantem Salzgehalt der Lösung lässt sich gleichfalls aus den Tabellen ableiten. Wir finden etwa für $c = 0{\cdot}0197$ in den Tabellen der Serie III folgende Werte:

x	π
0·0256	2·2564
0·0321	2·2580
0·0347	2·2599
0·0371	2·2596
0·0386	2·2600
0·0494	2·2652

Der erste und der letzte Wert ergeben:

$$\frac{\Delta \pi}{\Delta \log x} = \frac{0{\cdot}0088}{0{\cdot}29} = \mathbf{0{\cdot}031} \text{ Volt},$$

also den von der Theorie für ein zweiwertiges Metall geforderten Wert[1]).

Dass Calcium in Quecksilber monomer gelöst ist, ergeben ebullioskopische Bestimmungen[2]).

2. Vergleich mit fremden Ergebnissen[3]).

Von den bereits veröffentlichten Versuchen, Calciumelektroden zu messen, ist der erste wohl von Byers[4]) unternommen worden. Er kommt ebenso wie die späteren von Neuhausen[5]) und Neuhausen und Marshall[6]) für eine Diskussion nicht in Betracht. Es bleiben somit nur die Ergebnisse von Tamele[7]) und von Lucasse[8]) zum Vergleiche übrig.

---

1) Es ist zu beachten, dass die Temperaturen ein wenig differieren. Der Temperaturkoeffizient der Kette ist aber nicht bekannt.

2) Vgl. Beckmann und Liesche, Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 171 (1914).

3) Bei dieser Gelegenheit sei ein Versehen in der Arbeit von Drucker und Riethof (loc. cit., S. 13) berichtigt. Die dort als + 0·021 Volt angegebene Abweichung der Werte Ringers von denen von Lewis und Kraus beträgt tatsächlich — 0·009 Volt.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1584 (1908).

5) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1445 (1922).

6) Journ. of Biol. Chemie **53**, 365 (1922).

7) Journ. Phys. Chem. **28**, 502 (1904).

8) Loc. cit.

Tameles Angaben über seine Arbeitsweise sind sehr knapp, er hat — wie es scheint, mit ruhendem Elektrolyten und einer kleinen Tropfelektrode — die Kette

$$Hg \,\Big|\, \underset{\text{I}}{HgCl\ CaCl_2} \,\Big|\, Ca_x\ Hg \,\Big|\, \underset{\text{II}}{CaCl_2\ HgCl} \,\Big|\, Hg$$

bei 18° gemessen.

Für gleiche Amalgame und zwei Lösungen von 0·1 und 0·01 Äq/Liter findet er die Spannungsdifferenz zu $\varDelta\pi = 0{\cdot}0820$ bzw. 0·0770; der Versuchsfehler ist also sehr gross. Nach unseren Messungen (siehe oben) sollte die Doppelkette, auf Grund der Nernstschen Formel berechnet, $3(0{\cdot}0083 + 0{\cdot}0104 + 0{\cdot}0084) = 0{\cdot}081$ Volt zeigen.

Für zwei verschiedene Amalgame von 0·0076 und 0·0125% mit 0·1 äq. Lösung findet Tamele

x	π
0·0076	2·2774
0·0125	2·2820

Danach berechnet sich

$$\frac{\varDelta\pi}{\varDelta \log x} = \frac{0{\cdot}0046}{0{\cdot}22} = 0{\cdot}021$$

merklich niedriger als unser Wert 0·031 (siehe oben).

Wir haben Tameles vermutliche Arbeitsweise möglichst getreu zu wiederholen versucht und dabei Abweichungen der Einzelmessungen um mehr als 0·005 Volt gefunden. Danach glauben wir seinen Ergebnissen nicht grössere Sicherheit als einige Millivolt zuschreiben zu dürfen.

Lucasse hat Amalgamdoppelketten der Form

$$Ag \,\Big|\, \underset{c}{AgCl\ CaCl_2} \,\Big|\, Ca_xHg \,\Big|\, \underset{0{\cdot}01\ \text{n.}}{CaCl_2\ AgCl} \,\Big|\, Ag$$

bei 25° gemessen. Seine Elektrode hatte etwa 2 mm Durchmesser, das Amalgam etwa 0·02% Gehalt. Er gibt seine Resultate bis auf 0·00001 Volt genau an und bemerkt, dass eine nach ihnen gezeichnete Kurve eine mittlere Abweichung von 0·0001 Volt der Einzelwerte zeigt. Rechnet man seine in Mol/kg Wasser angegebenen Konzentrationen um und berücksichtigt den Temperaturunterschied sowie den Umstand, dass die Doppelkette der Formel $\pi = 3 \cdot 0{\cdot}029 \log \Gamma$ entspricht, während für unsere mit Zwischenschaltung einer konstanten Bezugselektrode

gemessenen „Doppelketten" $\pi = 0.029 \cdot \log \Gamma$ gelten muss, so fallen beide Messungsreihen auf einige Zehntelmillivolt zusammen.

Unsere Werte liegen immer ein wenig höher; ob die Ursache in der Messung oder in der Umrechnung liegt, ist schwer zu entscheiden, ebenso, welcher Untersuchung der Vorzug zu geben ist.

Wir haben auch noch mit anderen Calciumsalzen zu arbeiten versucht, jedoch ohne Erfolg. Sulfat und Tartrat sind für genaue Messungen zu schwer löslich, Nitrat wird vom Amalgam reduziert.

3. Die Normalspannung von Calcium.

Dieser Wert ist mehrmals sowohl durch Rechnung wie experimentell ermittelt worden. Wilsmore[1]) berechnete mit den damals vorliegenden Daten 2·56 Volt.

Neumann und Bergve[2]) und Neumann und Richter[3]) bestimmten die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Calciumchlorid, dem Chlorkalium, zum Teil auch Calciumfluorid zugesetzt war. Aus vier bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven werden die Zersetzungsspannungen Z Volt abgeleitet,

Tabelle 4.

t	Z
638	2·82
675	2·79
737	2·75
773	2·725

linear auf Zimmertemperatur extrapoliert und daraus für die Spannung $Ca \mid Ca^{\cdot\cdot} \frac{n}{1}$ 1·903 Volt erhalten.

Graphische Darstellung der von Neumann und Richter mitgeteilten Zahlen lässt uns die Lage dieser Knickpunkte als etwas zweifelhaft erscheinen. Auch die lineare Extrapolation über die mehr als vierfache Länge des beobachteten Intervalls der Temperatur bzw. die achtfache des Spannungsintervalls hinaus kann wohl merklich am richtigen Werte vorbeiführen. Aber selbst wenn man diese Bedenken zurückstellt, so glauben wir, dass der Vorgang der elektrolytischen Abscheidung aus einem geschmolzenen Salzgemische doch zu kom-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 309 (1900). Näheres siehe weiter unten.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 143, 157 (1915).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 287, 296 (1925).

pliziert ist, als dass man daraus das Normalpotential mit Sicherheit ableiten könnte[1]). Endlich fehlt die Kenntnis der Ionenkonzentration in der Schmelze.

Es hat dann Eilert[2]) Calcium aus gesättigter wässeriger Hydroxydlösung an Quecksilberkathoden abgeschieden und daraus als „Abscheidungspotential" 1·81 Volt abgeleitet. Seine drei Versuchsreihen stimmen aber nicht gut überein und zeigen auch keinen deutlichen Knick, besonders wenn man sie richtig, d. h. logarithmisch aufzeichnet. Da sich Calciumamalgam bildet, so ist es uns nicht recht klar, wie man überhaupt eine bestimmte Spannung als „Abscheidungspotential" von Calcium bezeichnen kann. Um nun das Normalpotential zu berechnen, benutzt Eilert eine Messungsserie von Cambi[3]), welcher die Kette

$$Ca_x Hg \;\Big|\; \underset{\text{in Methylalkohol}}{CaCl_2 \quad HgCl} \;\Big|\; Hg$$

bei — 80° mit verschiedenen Amalgamkonzentrationen gemessen hat. Er nimmt an, dass bei sehr verdünnten Amalgamen bis zu 2·17% *Ca* hinauf die Spannung konstant sei, und bestätigt Cambis Ergebnis durch eine Messung von Naeser. Diese Annahme ist aber sicherlich nicht richtig, denn solche Intervalle konstanter Spannung kommen zwar bei höheren Konzentrationen vor, wenn ein Amalgam zweiphasig ist, aber für hochverdünnte Amalgame, mit denen doch die Abscheidung beginnt, muss die Spannung notwendig variabel sein und ist es nach unseren oben mitgeteilten Zahlen auch wirklich.

Wenn also Eilert mit Hilfe des so gewonnenen und auf 17° umgerechneten Wertes von Cambi unter Berücksichtigung der Dissoziation von $Ca(OH)_2$ schliesslich 1·76 + 0·81 = 2·57 Volt für die Normalspannung des Calciums berechnet, so kann dieser Wert erheblich falsch sein, weil die Zahl 1·76 als Zersetzungsspannung sehr unsicher ist und keinem bestimmten Amalgam zugeordnet werden kann.

Auf die von Eilert betonte Übereinstimmung seines Ergebnisses mit der theoretischen Berechnung Wilsmores kommen wir noch zurück.

Die einzige bisher nach einer prinzipiell einwandfreien Methode — nämlich mittels der von G. N. Lewis eingeführten Bestimmung des Spannungsunterschiedes von Metall und verdünntem Amalgam, sowie von diesem Amalgam gegen diese Hilfselektrode — ausgeführte Messung

[1]) Dieselben Einwände erheben soeben auch O. Ruff und W. Busch, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 614 (1925).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 176 (1925).

[3]) Atti Acc. Linc. **23**, 606 (1914).

hat Tamele[1]) mitgeteilt. Wir haben oben dargelegt, dass sein Messungsfehler nach Millivolt zu rechnen ist; diese Unsicherheit hindert also nicht, das Normalpotential wenigstens auf Zentivolt genau anzugeben. Tamele findet für ein Amalgam, dessen Konzentration er leider nicht mitteilt, das aber vermutlich ungefähr 0·01% *Ca* enthalten haben wird, den Unterschied 0·88 bis 0·90 Volt gegen kompaktes Metall.

Wir haben nun ebenfalls diese Differenz bestimmt und bei 17° für die Kette

Ca	CaJ_2 in Pyridin gesättigt	Ca_xHg $x = 0{\cdot}0253\,\%$

den Wert 0·843 Volt gefunden, also nahe der von Tamele ermittelten Zahl[2]).

Diese Messung haben wir erst in einem verschlossenen Gefäss auszuführen versucht, mussten aber davon absehen, da eine bereits von Tamele beschriebene recht merkwürdige Passivitätserscheinung auftritt. Man beobachtet nämlich eine Spannung von nur etwa 0·4 Volt oder noch weniger, wenn das Calcium richtig eingetaucht ist, obwohl irgendeine Oberflächenreaktion an dem völlig blanken Metall nicht erkennbar ist. Wenn man aber die Oberfläche mit rauhem Glas oder Karborundum reibt, so erhält man etwa 0·8 Volt, ja bereits eine leichte Erschütterung durch Anstossen der Elektrode an die Gefässwand beseitigt die Passivität[3]).

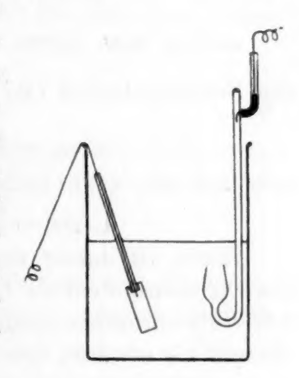


Fig. 3.

Wir haben deshalb den einfachen Apparat, Fig. 3, benutzt. Rechts ist die Amalgamelektrode, links der Metallstab zu sehen. Dieser war aus reinstem Bitterfelder Calcium gedreht und an einen starken Kupferdraht geschraubt. Das Kupfer war mit Bleiglätte-Glycerin völlig in ein gleichfalls in das Calcium eingelassenes Glasrohr eingekittet, also ausser Berührung mit der Lösung.

Reinstes Calciumjodid wurde in wasserfreiem reinem Pyridin bis zur Sättigung gelöst, das Calcium blank geputzt und eingetaucht. Die

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Hat Tamele wirklich mit etwa 0·01% Amalgam gearbeitet, so muss sein Wert um höchstens $0{\cdot}03 \cdot \log 2{\cdot}5 = 0{\cdot}012$ Volt grösser sein als der unsere.

[3]) Die Ursache liegt vielleicht in einer chemischen Wirkung von *Ca* auf Pyridin; vgl. R. Müller und W. Knaus, Monatsh. f. Chemie **44**, 219 (1923).

Amalgamelektrode wurde von oben her gefüllt; vor der Messung erneuerte man die Oberfläche.

Während der Messung wurde dauernd gerührt, wobei der Metallstab pendelte und leicht an die Glaswand schlug. Unter diesen Bedingungen sank die Spannung nur sehr langsam und erreichte ihren höchsten Wert sofort wieder, wenn man die Amalgamoberfläche erneuerte. Unterbrechen der Rührung bewirkte sofortiges Abfallen der Spannung auf 0·4 Volt, worauf sie langsam weiter sank, bei neuem Rühren erhielt man wieder den Anfangswert.

Nach unseren oben mitgeteilten Messungen zeigt Amalgam von $x = 0{\cdot}0253$ mit 0·02 molarem $CaCl_2$ gegen die Normalkalomelelektrode — 2·256 Volt, also, wenn wir für $c = 0{\cdot}02$ die $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration zu 0·016 annehmen, auf 1 Mol $Ca^{\cdot\cdot}$ pro Liter umgerechnet

$$2{\cdot}256 - 0{\cdot}029 \cdot \log \frac{1}{0{\cdot}016} = 2{\cdot}204 \text{ Volt.}$$

Addiert man hierzu unsere Differenz für Metall | Amalgam, so wird das Normalpotential $Ca \mid Ca^{\cdot\cdot}\, \frac{1}{1}$

$$_0\varepsilon_c = 2{\cdot}204 + 0{\cdot}843 = \mathbf{3{\cdot}047} \text{ Volt}$$

oder auf den Nernstschen Wasserstoffnullpunkt bezogen

$$_0\varepsilon_h = 3{\cdot}047 - 0{\cdot}284 = \mathbf{2{\cdot}763} \text{ Volt.}$$

Hierin ist ausser den schon erwähnten Unsicherheiten noch die des Diffusionspotentials $CaCl_2 \mid KCl$ enthalten, so dass wir auf etwa **2·76** Volt abrunden müssen. Tameles Ergebnis stimmt damit genauer überein als erwartet werden durfte.

4. Thermodynamische Berechnung der Normalspannung $Ca|Ca^{\cdot\cdot}$.

Die Näherungsrechnung stützt sich bekanntlich auf den Satz von W. Thomson, welcher die Wärmetönung des Vorgangs einer galvanischen Kette mit dessen freier Energie identifiziert. So haben Bodlaender[1]), Wilsmore und andere gerechnet, und Wilsmore fand, wie erwähnt, 2·57 Volt.

Die Spannung einer solchen Kette ergibt sich bekanntlich nach dieser Rechnung aus der Wärmetönung (in grossen Calorien pro Mol) durch Division mittels $23{\cdot}046 \cdot 10^3$ pro Valenzeinheit.

Wir wollen diese Rechnung zunächst für einige Calciumsalze durchführen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 57 (1898).

Die Reaktionswärmen[1])

$$\begin{array}{r}[Ca] + [J_2] = [CaJ_2] + 141{\cdot}3 \text{ Cal.},\\ [CaJ_2] + \text{aq} = CaJ_2 \text{ aq} + 28{\cdot}1 \quad ,,\\ \hline [Ca] + [J_2] + \text{aq} = CaJ_2 \text{ aq} + 169{\cdot}4 \text{ Cal.}\end{array}$$

ergeben als Spannung einer Kette mit Ca und J_2 als Elektroden und ideal verdünnter Jodidlösung

$$\pi = \frac{169{\cdot}4 \cdot 10^3}{2 \cdot 23{\cdot}046 \cdot 10^3} = 3{\cdot}68 \text{ Volt},$$

ziehen wir hiervon den dem Vorgange $[J]_2 \rightarrow 2\,J^{\cdot}$ entsprechenden Wert[2]) 0·54 ab, so wird für $Ca \mid Ca^{\cdot\cdot} \frac{1}{1}$, auf den Nernstschen Nullpunkt bezogen,

$${}_0\varepsilon_h = 3{\cdot}68 - 0{\cdot}54 = \mathbf{3{\cdot}14} \text{ Volt}.$$

Die analoge Rechnung für das Bromid liefert die stark abweichende Zahl

$${}_0\varepsilon_h = \frac{179{\cdot}0 \cdot 10^3}{2 \cdot 23{\cdot}046 \cdot 10^3} - 1{\cdot}08 = \mathbf{2{\cdot}81} \text{ Volt}.$$

Bei dem Chlorid müssen wir mit gasförmigem Chlor rechnen und erhalten

$${}_0\varepsilon_h = \frac{190{\cdot}3 + 17{\cdot}4 \cdot 10^3}{2 \cdot 23{\cdot}046 \cdot 10^3} - 1{\cdot}36 = \mathbf{3{\cdot}15}.$$

Dieser letzte Wert ist jedenfalls sehr zweifelhaft, weil erstens eine Komponente ein Gas und zweitens dieses merklich löslich ist[3]). Der Wert 183·9 + 17·4 = 201·3 nach Thomsen würde nur ${}_0\varepsilon_h = 3{\cdot}01$ Volt ergeben. Wilsmore hat nach alten Zahlen die Wärmetönung zu 184·7 angenommen; dies erklärt, warum seine Zahl 2·56 viel zu klein ist.

Wir haben hier auch die Verdünnungswärmen der Salzlösungen vernachlässigt.

Die gleiche Näherungsrechnung wollen wir noch auf eine andere Reaktion anwenden.

$$\begin{array}{r}1.\ [Ca] + {}^1/_2\,(O_2) = [CaO] + Q_1,\\ 2.\ [CaO] + H_2O = [Ca(OH)_2] + Q_2,\\ 3.\ [Ca(OH)_2] + \text{aq} = Ca(OH)_2 \text{ aq} + Q_3,\\ \hline 4.\ [Ca] + {}^1/_2\,(O_2) + \text{aq} = Ca(OH)_2 \text{ aq} + Q_1 + Q_2 + Q_3.\end{array}$$

---

1) Vgl. Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl., 1923.

2) Vgl. Auerbach, Abh. der Bunsengesellsch., Heft 8.

3) Bereits hierdurch kann ${}_0\varepsilon_h$ um 0·04 Volt zu hoch geworden sein.

Hierin sind Q_2 und Q_3 klein und gut bekannt. Für Q_1 dagegen, das fast 90% der Summe ausmacht, schwanken die Werte beträchtlich. Lassen wir die älteren Zahlen 130·9 (Thomsen) und 145·0 (Moissan) beiseite[1]), so bleiben 151·9 (de Forcrand), 151·9 (Guntz und Bassett), 152·7 (Guntz und Benoit) und 158·3 (Brönsted), [Biltz[2])]. Die Differenz der letzten Werte, die alle von sehr sorgfältigen Experimentatoren gefunden sind, ist sehr gross und entspricht etwa 0·12 Volt. Wir wollen, um wenigstens einen Minimalwert für die Spannung zu erhalten, $Q = 152{\cdot}7$ setzen. Es wird dann im ganzen[3])

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 152{\cdot}7 + 15{\cdot}2 + 2{\cdot}79 = 170{\cdot}7.$$

Somit erhalten wir

$$\pi = \frac{170{\cdot}7}{2 \cdot 23{\cdot}046} = 3{\cdot}71.$$

Um auf ${}_0\varepsilon_h$ umzurechnen, haben wir von O_2 auf H_2 überzugehen und die Ionenkonzentration des Calciumhydroxyds zu berücksichtigen. Die Gleichgewichtskonstante des Wassers sei $1{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$, die Ionenkonzentrationen sind $\frac{1}{1}\,Ca^{\cdot\cdot}$ und $\frac{2}{1}\,OH'$, folglich ist $[H^{\cdot}] = \frac{1}{2} \cdot 10^{-14}$, und wir erhalten zur Umrechnung $1{\cdot}25 - 0{\cdot}058 \cdot 13{\cdot}7 = 0{\cdot}47$ Volt. Danach wird

$${}_0\varepsilon_h = 3{\cdot}71 - 0{\cdot}47 = 3{\cdot}24 \text{ Volt}.$$

Hier können wir nun die genauere Rechnung durchführen, die sich auf das Nernstsche Wärmetheorem gründet.

Die Q_1 entsprechende maximale Arbeit A_1 finden wir nach der Nernstschen Näherungsformel[4]) aus

$$\log K = -\frac{Q'}{4{\cdot}571}\,T + \Sigma\nu \cdot 1{\cdot}75 \cdot \log T + \Sigma\nu \cdot C$$

$$2\,A_1 = A' = -\,RT \ln K,$$

wo $\Sigma\nu = 1, \quad Q' = 2 \cdot Q_1, \quad T = 290, \quad C = 2{\cdot}8.$

Es folgt

$$A_1 = Q_1 - 4{\cdot}8 = 147{\cdot}9.$$

---

[1]) Beiden Experimentatoren standen nur unreine Metallpräparate zur Verfügung. Thomsen hat seine Zahl deshalb später zurückgezogen.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **146**, 261 (1926), berechnet nach der dort beobachteten Lösungswärme von *Ca* in Säure.

[3]) Q_2 übereinstimmend nach Berthelot, de Forcrand, Thomsen, Draegert, Q_3 für unendliche Verdünnung nach Thomsen.

[4]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 11. bis 15. Aufl., 1926.

A_2 hat **Draegert**[1]) zu 13·3 Cal. berechnet, aus seinen Messungen des Dissoziationsdruckes p von $Ca(OH)_2$ finden wir, wenn P den Sublimationsdruck des Eises bei T bedeutet,

$$A_2 = RT \ln \frac{P}{p} = 4{\cdot}571 \cdot 273 \cdot \log \frac{4 \cdot 6}{6 \cdot 10^{-11}} = 13{\cdot}58 \text{ Cal.}$$

A_3 wird sich von Q_3 nur wenig unterscheiden; wir setzen $A_3 = 2{\cdot}0$. Somit wird $A_1 + A_2 + A_3 = 163{\cdot}5$ gegen $Q = 170{\cdot}7$, und entsprechend ${}_0\varepsilon_h$ um $(170{\cdot}7 - 163{\cdot}5) : 46{\cdot}1 = 0{\cdot}155$ Volt niedriger, mithin

$${}_0\varepsilon_h = \mathbf{3{\cdot}08} \text{ Volt.}$$

Auch diese Rechnung enthält noch Vernachlässigungen, und es scheint uns, dass der letzte Wert recht wohl um etwa 0·1 Volt oder etwas mehr unsicher sein kann.

Andererseits stellt unser experimentell gewonnenes Ergebnis ${}_0\varepsilon_h = 2{\cdot}76$ Volt einen Minimalbetrag dar, denn zu hoch kann es nicht gefunden worden sein. Näherungsweise wird man also vorläufig etwa 2·9 Volt annehmen dürfen[2]).

5. Die Dissoziation des Calciumchlorides, Cl'-Konzentrationsketten und Überführungszahlen.

Unsere Messungen der Amalgamketten wurden angestellt, um einige Aufklärung über die Dissoziation der Chlorcalciumlösung zu gewinnen. Die Überlegungen welche hier anzustellen sind, entsprechen durchaus den früher[3]) bezüglich der Alkalisalze gemachten, mit der Berücksichtigung des Umstandes, dass $Ca^{\cdot\cdot}$ zweiwertig ist, also wie bei Bariumsalzen[4]) ein intermediäres Ion auftreten kann.

Wir teilen zunächst noch Messungen der Kette

$$Hg \;\Big|\; \underset{c_2}{HgCl \;\; CaCl_2} \;\Big|\; \underset{c_2}{CaCl_2 \;\; HgCl} \;\Big|\; Hg$$

mit, die bei 20° angestellt wurden. Der Apparat hatte die Gestalt Fig. 4, die sich von der früher benutzten Form wesentlich nur durch den versenkten Hahn[5]) unterscheidet, welcher völliges Eintauchen in den Thermostaten gestattet. Wir fanden folgende Mittelwerte — bei Einzelabweichungen von 0·1 bis 0·3 Millivolt — für c_1 bzw. c_2 Mol/Liter.

[1]) Diss. Berlin.

[2]) Der thermodynamisch berechnete Wert wird nun auch höher als der für *Sr* und *Ba*, während **Wilsmore** ihn mittels der alten Daten niedriger fand.

[3]) Vgl. etwa **Drucker** und **Riethof**, loc. cit.

[4]) **Drucker, Gomez, Gifford, Guzman** und **Kasansky**, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 797 (1913).

[5]) **Ostwald-Luther**, 4. Aufl., S. 246 (1925).

Tabelle 5.

c_1	c_2	π
0·1	0·05	0·0093
0·05	0·02	0·0127
0·02	0·01	0·0090
0·01	0·005	0·0091
0·1	0·005	0·0396

Lucasse[1]) hat die der unseren analoge Silberkette gemessen. Beide Reihen stimmen gut zusammen.

Zur weiteren Verwertung dieser Zahlen brauchen wir noch die Überführungszahlen. Da das in der Literatur vorliegende Material recht gering ist, wurden einige Neubestimmungen vorgenommen, bei welchen Herr Dr. Schingnitz die Ausführung der Analysen freundlichst übernahm.

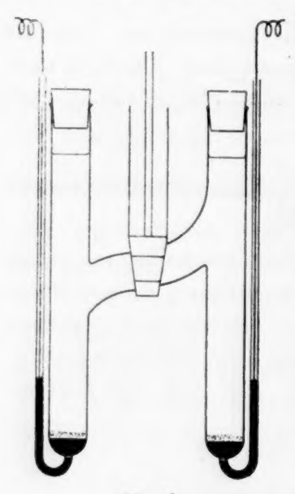


Fig. 4.

Es wurde bei Zimmertemperatur mit Chlorsilberkathode und Zinkanode gearbeitet. Der Apparat hatte zwei tiefliegende symmetrische Elektrodenteile[2]). Die Strommenge wurde im Silbertitrationscoulometer bestimmt.

Die Versuche zeigten die schon von älteren Autoren — besonders von Bein — gefundene Unzuverlässigkeit der Zinkanode; es wurden deshalb nur die Kathodenwerte zur Berechnung benutzt. Von den Mittelschichten, deren stets drei oder vier untersucht wurden, zeigte immer wenigstens eine völlige Konstanz der Konzentration.

Von unseren Versuchen geben wir hier nur einen Teil an, und zwar solche, die sich auf verdünnte Lösungen beziehen. Bei höheren Konzentrationen fand sich nämlich ein Anstieg von n_{Cl}, der merklich stärker war als ihn Bein und Hittorf gefunden haben. Diese Versuche sollen deshalb nochmals angestellt werden.

Für $l = 0{\cdot}0025$ liegen drei sorgfältig durchgeführte Versuche von Steele und Denison[3]) vor, die n_{Cl} zu 0·555 bis 0·568, im Mittel 0·562 ergeben.

[1]) Loc. cit. Diese unsere Messungen waren bereits im Jahre 1924 abgeschlossen.

[2]) Vgl. Drucker und Kasansky, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 799 (1913).

[3]) Vgl. Roth-Scheel, Tabelle, 5. Aufl.

Tabelle 6.

Schicht	Gewicht	Milliäq.	Milliäq./g Lösung
Anode	27·289	1·0527	—
1. Anodenschicht . .	13·201	0·4222	0·03199
2. „	25·029	0·8000	0·03197[1]
2. Kathodenschicht .	21·434	0·6823	0·03184
1. „	14·508	0·4624	0·03187
Kathode	32·184	1·1572	—

Vorher: 0·03196 Milliäq./g Lösung. Coulometer: 0·2997 Milliäq.
Anodenwert: $n_A = 0{\cdot}600$. Kathodenwert: $n_A = 0{\cdot}605$.

Tabelle 7.

Schicht	Gewicht	Milliäq.	Milliäq./g Lösung
Anode	21·478	0·5280	—
1. Anodenschicht . .	11·697	0·1775	0·01518
2. „	25·352	0·3847	0·01518
2. Kathodenschicht .	25·507	0·3876	0·01520
1. „	11·034	0·1678	0·01521
Kathode	35·200	0·6894	—

Vorher: 0·01514 Milliäq./g Lösung. Coulometer: 0·3674 Milliäq.
Anodenwert: $n_A = 0{\cdot}560$. Kathodenwert: $n_A = 0{\cdot}568$.

Tabelle 8.

Schicht	Gewicht	Milliäq.	Milliäq./g Lösung
Anode	—	—	—
1. Anodenschicht . .	12·089	0·1790	0·01481
2. „	26·974	0·4005	0·01482
2. Kathodenschicht .	27·176	0·4006	0·01475
1. „	11·580	0·1725	0·01490
Kathode	32·999	0·5696	—

Vorher: 0·01475 Milliäq./g Lösung. Coulometer: 0·1975 Milliäq. $n_A = 0{\cdot}568$.

[1]) Als unverändert betrachtet.

Tabelle 9.

Schicht	Gewicht	Milliäq.	Milliäq./g Lösung
Anode	—	—	—
1. Anodenschicht . .	13·814	0·1055	0·007638
2. „	23·364	0·1771	0·007577
2. Kathodenschicht .	23·689	0·1799	0·007593
1. „	13·432	0·1019	0·007580
Kathode	35·725	0·3610	—

Vorher: 0·007604 Milliäq./g Lösung. Coulometer: 0·1977 Milliäq. $n_A = 0·550$.

Wir haben es nun für gut gehalten, das Gebiet der hohen Verdünnungen ein wenig näher zu studieren, und noch bei $C = 0·005$ und $C = 0·0014$ Mol/Liter gemessen.

Die Analyse haben wir hier durch Bestimmung der Leitfähigkeit bei 18° vorgenommen. Als Grundlage dienten die von Kohlrausch[1]) bestimmten Werte. Aus diesen wurde der Verlauf der wahren spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration möglichst genau abgeleitet, so dass unsere Leitfähigkeitszahlen die räumlichen Konzentrationen zu berechnen erlaubten[2]).

Die Resultate dürften auf 1 bis 2 Promille der Konzentrationen richtig sein.

Das verwendete Wasser hatte $\varkappa = 1·3 \cdot 10^{-6}$. Um einem naheliegenden Einwande begegnen zu können, haben wir vor und nach dem Versuche auch die aktuelle Acidität der Lösungen ermittelt[3]). Denn wenn merkliche Mengen $H^{\cdot}$-Ionen anwesend sind — sie mögen von Kohlensäure oder von Hydrolyse herrühren —, so kann die Überführungszahl des Kations an der Kathode zu hoch gefunden werden.

Die Lösungen wurden deshalb mit Chinhydron gesättigt und gegen eine Kalomelnormalelektrode in bekannter Weise gemessen. Für die verdünnteste Lösung ($C = 0·0014$ Mol/Liter) fand sich so eine Spannung von 0·048 Volt der ganzen Kette

$$+Au \mid CaCl_2 + \text{Chinhydron} \mid KCl \text{ gesättigt} \mid KCl, HgCl \mid Hg^-,$$

[1]) Berl. Akad. Ber. **40**, 1215 (1904). Interpoliert wurde mittels der von Kohlrausch angegebenen Formel für die äquivalente Leitfähigkeit.

[2]) Übrigens haben wir unser Gefäss auch mit KCl geeicht und gute Übereinstimmung mit Kohlrauschs Werten gefunden.

[3]) Diese Vorsichtsmassregel wurde schon früher angewendet [vgl. etwa Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 244 (1912)].

die Kathodenflüssigkeit nach der Überführung zeigte 0·072 Volt. Danach betrug also die Acidität vorher $3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter und war in der Kathodenschicht auf $9{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ gestiegen. Beide Zahlen sind so klein, dass eine 1% erreichende Erhöhung der Kationüberführungszahl durch $H^{\cdot}$-Wanderung nicht eingetreten sein kann.

Wegen der prinzipiellen Wichtigkeit der Ergebnisse sollen auch die Daten dieser Versuche im einzelnen angeführt werden.

Verwendet wurden Chlorsilberkathode und hochliegende Silberanode[1]). An dieser trat eine allerdings nicht sehr erhebliche Störung dadurch ein, dass das entstandene $AgCl$ nicht, wie bei höher konzentrierten Lösungen, an der Elektrode haftete, sondern sich in Wolken verbreitete. Dadurch wurde nun ein etwas zu hohes Gewicht der Anodenlösung gefunden, doch betrug die gesamte gebildete Menge $AgCl$ in maximo etwa 0·01 g, was gegen das Gesamtgewicht der Anodenschicht (über 40 g) nicht in Betracht kommt.

Immerhin sind die Anodenwerte weniger zuverlässig als die Kathodenwerte, weil nur bei sehr kleiner Stromdichte die Abscheidung von Sauerstoff völlig vermieden werden kann, welche die Kationüberführungszahl an der Anode zu klein macht.

Tabelle 10.

Schicht	$\varkappa$	A	g
Kathode	493·4	4·625	20·741
1. Kathodenmittelschicht	316·4	2·925	14·190
2. „ „	314·7	2·910	26·585
Anode	226·9	2·065	44·614
Anfangslösung	311·9	2·878	—

$\varkappa$ ist die für Wasserleitfähigkeit korrigierte spezifische Leitfähigkeit bei 18·0° mit 10^6 multipliziert, A die daraus abgeleitete Konzentration in Milliäquivalent/Liter; g bedeutet das Schichtgewicht in Gramm. Das Coulometer zeigte 0·0874 Milliäquivalent. Hieraus berechnet sich aus der Anode $n_A = 0{\cdot}580$, aus der Kathode mit Einschluss der zwei Mittelschichten, die alle etwas zugenommen haben: $n_A = 0{\cdot}568$.

Danach wird also die Überführungszahl des Anions gleich 0·568. Die ebenso untersuchte Konzentration 0·01 Äq./Liter ergab Tabelle 11.

---

[1]) Apparat wie bei Drucker, Tarle und Gomez, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 8 (1913).

Tabelle 11.

Schicht	$\varkappa$	A	g
Kathode	1321·0	12·97	21·724
1. Kathodenmittelschicht	983·6	9·50	12·427
2. „ „	975·7	9·42	11·540
3. „ „	973·0	9·39	15·834
Anode	792·1	$7·56_6$	42·639
Anfangslösung	968·7	$9·35_1$	—

Das Coulometer zeigte 0·1822 Milliäquivalente. Die räumlichen Konzentrationen wurden mittels des spez. Gewichtes auf numerische umgerechnet[1]. Man erhielt so aus der Kathodenschicht (mit Einschluss der drei Mittelschichten) $n_A = 0·545$.

Somit wird $n_{Cl} = 0·545$, kleiner als alle anderen Zahlen.

Unsere Zahlen, vereint mit älteren, lauten nun, für C Mol/Liter angegeben:

Tabelle 12.

Autor	n_A	C
Drucker und Schingnitz . .	0·568	0·0014
Steele und Denison	0·562	0·0025
Drucker und Schingnitz . .	0·550	0·0038
„ „ „ . . .	0·545	0·005
Bein	0·553	0·005
Drucker und Schingnitz . .	0·565	0·0075
„ „ „ . . .	0·602	0·016
Bein	0·583	0·025
„	0·595	0·05
Hittorf	0·596	0·055
Bein	0·608	0·125

Wie schon in anderen Fällen[2] (z. B. $BaCl_2$, $BaBr_2$, $CdBr_2$) finden wir also auch bei $CaCl_2$ ein Minimum der Anionüberführungszahl.

Ein einfaches Anwachsen vom Grenzwert an ist bekanntlich seit Hittorf durch das Auftreten eines komplexen Anions erklärt worden. Wenn man, wie dies neuerdings wiederholt geschehen ist, mit der Annahme auszukommen versucht, dass „starke" Elektrolyte nur ihre „extremen" Ionen bilden, so kann ein einsinniger Gang der Überführungs-

[1] Identifizierung der räumlichen Konzentration mit der numerischen ergibt bei dieser hohen Verdünnung eine nur wenig andere Zahl (0·549).

[2] Vgl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 799 (1913).

zahl entweder durch Hydratation oder auch durch elektrokinetische Hilfshypothesen erklärt werden. Die hier abermals nachgewiesene Umkehr des Ganges fordert aber zwei Ursachen, die in verschiedenen Richtungen wirken.

Wir nehmen deshalb an, dass ausser dem komplexen Anion $CaCl_3'$ auch das primäre Kation $CaCl'$ anwesend ist, dessen Einfluss in hoher Verdünnung den von $CaCl_3'$ überwiegt, mit steigender Konzentration aber zurücktritt, wie dies gemäss der Massenwirkung zu erwarten ist.

Wenn wir nun nach diesen Ergebnissen den Grenzwert der Überführungszahl von $CaCl_2$ zu $n_{Cl} = 0{\cdot}570$ annehmen, so wird die molare Beweglichkeit von $Ca^{\cdot\cdot}$ bei 18° $u_{Ca} = 49{\cdot}2$, da für Cl' der Wert $v_{Cl} = 65{\cdot}2$ hinreichend sicher festgestellt ist, und der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit $\lambda_0 = 114{\cdot}4$, während in der Literatur der von Kohlrausch extrapolierte Wert 117·5 angenommen ist, welcher mit unseren Ergebnissen keinesfalls zu vereinbaren ist, da er $n_A = 0{\cdot}555$ fordern würde.

Der hiermit erbrachte Nachweis, dass sogar in 0·01 molarer Konzentration ausser $Ca^{\cdot\cdot}$ und Cl' noch andere Ionen vorhanden sein müssen, erschwert natürlich die quantitative Verwertung der Spannungsmessungen zur Aufklärung der Dissoziationsverhältnisse.

Wir wollen uns deshalb vorläufig mit einigen Überschlagsrechnungen begnügen.

Zunächst vergleichen wir die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und Cl', wie sie aus unseren Messungen nach bekannten Formeln folgen. Die Amalgamketten liefern nach

$$\pi' = 0{\cdot}0289 \cdot \log \Gamma'$$

das Verhältnis Γ' der $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen für zwei verschiedene Lösungen, die Formel

$$\pi = \frac{3}{2} \cdot 0{\cdot}0582\,(1 - n_{Cl}) \log \Gamma$$

ergibt das Verhältnis Γ der Cl'-Ionen.

So findet man, wenn für n_{Cl} die aus Tabelle 12 interpolierte „mittlere“ Überführungszahl[1]) gewählt wird, folgende Übersicht:

Tabelle 12.

c_1	c_2	π	π'	n_{Cl}	Γ	Γ'
0·01	0·02	0·0090	0·0084	0·58	1·76	1·95
0·02	0·05	0·0127	0·0104	0·59	2·26	2·29
0·05	0·1	0·0093	0·0083	0·60	1·84	1·94

[1]) Vgl. Drucker und Riethof, loc. cit.

Hiernach besteht also eine merkliche Verschiedenheit von Γ und Γ' für die hohen Verdünnungen. Auf Fehlern unserer Spannungswerte kann diese wohl kaum beruhen, denn selbst wenn wir statt $\pi = 0{\cdot}0090$ die von Lucasse (loc. cit.) mittels Chlorsilberelektroden bei 25° gefundene Zahl 0·0097 einsetzen, erhalten wir nur $\Gamma = 1{\cdot}84$.

Es müssen also in $^1/_{100}$ molarer Lösung die Konzentrationen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $^1/_2$ Cl' noch etwas verschieden sein.

Nun lassen sich wenigstens die Cl'-Konzentrationen anderweit berechnen. Aus den von A. A. Noyes[1]) gemessenen Löslichkeitsdepressionen von $TlCl$ und $PbCl_2$ durch $CaCl_2$ findet man durch Interpolation, dass eine $CaCl_2$-Lösung von $c = 0{\cdot}01$ ebensoviel Cl' enthält, wie KCl von 0·019 Mol/Liter, d. h. etwa 0·0165 Mol Cl'. Unsere Γ-Werte (Tabelle 12) liefern dann die hier unter I angeführten Cl'-Konzentrationen, während nach Noyes' Berechnung die unter II stehenden gefunden werden.

Tabelle 13.

$CaCl_2$	I	II
0·01	0·0165	0·017
0·02	0·026	0·033
0·05	0·069	0·069
0·1	0·126	0·123

also nahe übereinstimmend[2]).

Ferner wollen wir, um zu einem Überschlagsergebnis zu gelangen, die Konzentration von $Ca^{\cdot\cdot}$ für $c = 0{\cdot}01$ näherungsweise gleich 0·0082 annehmen, für höhere Konzentrationen Ca mittels Γ' daraus ableiten und den undissoziierten Rest $CaCl_2$ vernachlässigen, alles Annahmen, die später durch richtigere zu ersetzen sein werden. Man findet dann mittels der Gleichungen, welche sich aus Leitfähigkeit und Überführungszahl kombinieren lassen[3]), für die Beweglichkeit von $CaCl_3'$ im Mittel einen nicht unwahrscheinlichen Wert, der in der Gegend von 30 bis 40 liegt.

Genaue Rechnungen lassen sich vorläufig nicht anstellen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 603 (1897).

[2]) Es ist dies nicht ganz unwichtig, da $TlCl$, das Noyes verwendete, ungefähr 100 mal so leicht löslich ist (0·016 Mol/Liter) als das in unseren Ketten benutzte $HgCl$

[3]) Vgl. etwa Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 797 (1913).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die elektromotorische Kraft der Ketten

$$\left.\begin{array}{l} Ca_xHg \mid CaCl_2 \mid KCl \mid KCl\; HgCl \mid Hg \\ Hg \mid \underset{c_1}{HgCl\; CaCl_2} \mid \underset{c_2}{CaCl_2\; HgCl} \mid Hg \end{array}\right\} \text{ in Wasser}$$

und $Ca \mid CaJ_2 \mid Ca_xHg$ in Pyridin gemessen.

2. Daraus wurde als Minimalwert der Normalspannung von Calcium ${}_0\varepsilon_h = -2{\cdot}76$ Volt abgeleitet, während theoretische Berechnung zu Zahlen zwischen $-2{\cdot}8$ und $-3{\cdot}1$ führt.

3. Es wurde die Überführungszahl von Chlorcalcium im Intervall zwischen $c = 0{\cdot}016$ und $c = 0{\cdot}0014$ Mol/Liter neu bestimmt und ergab die schon an $BaCl_2$, $BaBr_2$, $CdBr_2$ nachgewiesene Tatsache, dass ausser dem schon bekannten Anstieg in hohen Konzentrationen in der Nähe von $c = 0{\cdot}01$ ein Minimum auftritt. Hiernach ist ausser der Anwesenheit eines komplexen Anions auch die des primären Kations $CaCl^{\cdot}$ festgestellt.

Leipzig und Breslau, März 1926.

Bücherschau.

Die Glasfabrikation von Robert Dralle. Band 1: Allgemeines. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. Gustav Keppeler. 778 Seiten mit 714 Abbildungen und 16 Tafeln. Lex.-8⁰. R. Oldenbourg, München 1925. Brosch. M. 60.—, Leinen M. 64.—.

Inhalt: 1. Kap. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung von Dr. G. Keppeler. — 2. Kap. Rohstoffe und ihre Aufbereitung von Dr. G. Keppeler und Ing. Mühlert. — 3. Kap. Vorgänge beim Einschmelzen, Läutern, Kühlen von Dr. G. Keppeler. — 4. Kap. Brennstoffe von Dr. G. Keppeler. — 5. Kap. Gaserzeugung von Dipl.-Ing. O. Wolff. — 6. Kap. Überwachung des Ofenbetriebes von Dr ing. H. Maurach. — 7. Kap. Feuerfeste Erzeugnisse von Dr. G. Keppeler. — 8. Kap. Öfen von Dipl.-Ing. O. Wolff und Dr. G. Keppeler. — 9. Kap. Maschinen zur Verarbeitung von Glas von Dr. A. Wendler.

Das Standartwerk von Dralle erscheint in neuer Auflage, von der vorläufig der erste allgemeine Teil vorliegt, von dem jedoch, wie der Herausgeber in dem „Ende Oktober 1925" datierten Vorwort sagt, auch der zweite, „die Einzelzweige der Glasindustrie" enthaltende binnen Jahresfrist herauskommen soll.

Von dem ersten Band ist oben der Inhalt angegeben, er umfasst eine gewaltige Fülle von wissenschaftlich-technischer Arbeit. Über sie in allen Einzelheiten zu urteilen, dürfte wohl nur für einen Fachmann möglich sein, der die wissenschaftlichen Grundlagen und die technische Durchführung der Kunst des Glasmachens und Glasbearbeitens in gleicher Weise beherrscht — und das zu tun darf sich der Berichterstatter nicht rühmen. Aber das macht ihm nur die Beurteilung des letzten Kapitels unmöglich, denn auch in ihren technischen Teilen sind die übrigen nicht so spezieller Art, dass sie einen Sonderfachmann dazu benötigten. Und so glaubt der Berichterstatter sich berechtigt, zu sagen, dass hier eine einfache mustergültige Arbeit vorliegt, die in vorbildlicher Weise eine Industrie darstellt auf Grund einer vollständigen Durchsetzung ihrer Probleme mit wissenschaftlichem Geist. Dabei ist für die Leser unserer Zeitschrift besonders erfreulich, dass der Standpunkt der Wissenschaft dabei natürlich der der physikalischen Chemie ist, die erlaubt, die Grundlagen der Glaserzeugung und die einzelnen Vorgänge bei der Schmelzung, die Fragen der Rohstoffe wie die der Eigenschaften des fertigen Glases, daneben natürlich die allgemeineren Probleme der Öfen und ihres Betriebs in sehr befriedigender Weise übersichtlich darzustellen, die aber zweifellos berufen ist, in zahllosen Einzelfragen weiter in das Wesen der Vorgänge einzudringen und nicht nur bei der Vermehrung unserer Kenntnisse, sondern auch unseres Könnens in der Glasfabrikation erfolgreich mitzuarbeiten.

Durch viele Hinweise, beabsichtigte und unbeabsichtigte, auf solche Probleme bringt das Buch auch für den physikalisch-chemischen Wissenschaftler reiche Anregung, und so ist ein Studium desselben auch den Lesern unserer Zeitschrift aufrichtig zu empfehlen, die nicht Spezialisten der Glasfabrikation sind oder werden wollen. *Bodenstein.*

Wolfram, Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren von Dr. Hans Alterthum. Sammlung Vieweg, Heft 77. VII + 111 Seiten. Braunschweig 1925. Preis geh. M. 4.50.

Das Büchlein gibt einen anscheinend vollständigen Überblick über die Literatur, die seit 1910 über die Aufbereitung, die Darstellung, die physikalischen Eigenschaften, die technischen Anwendungen und die Chemie des Wolframs erschienen sind. Es enthält eine fast enzyklopädisch kurze Zusammenstellung des Inhalts von 394 Arbeiten und dürfte für jeden, der eingehender mit Wolfram zu tun hat, unentbehrlich werden. In manchen Punkten, besonders solchen von technischer Bedeutung, wäre jedoch vielfach eine eingehendere Behandlung wünschenswert. *G. Sachs.*

Tabelle der Schwingungszahlen der auf das Vakuum reduzierten Wellenlängen zwischen λ 2000 Å und λ 10000 Å von H. Kayser, Prof. an der Universität Bonn. 106 Seiten. S. Hirzel, Leipzig 1925. Preis geh. M. 10.80.

Da die Umrechnung der Wellenlängen auf Wellenzahlen und die Vakuumreduktion mindestens siebenstellige Logarithmen erfordern, so hat Prof. Kayser sie durchgeführt und in diesem Hefte das ganze Zahlenmaterial als Rechentafel zusammengestellt. Die Spektroskopiker werden ihm für die mühevolle Herstellung dieses bequemen Hilfsmittels sehr dankbar sein. *C. D.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. Lieferung 176. Säuren.

Robert Feulgen-Giessen und Hans Spinner-Basel: Die biologisch wichtigen Säuren (mit Ausnahme der Aminosäuren).

Die Bezeichnung „Biologisch wichtige Säuren mit Ausnahme der Aminosäuren" bedarf noch der weiteren Einschränkung, denn die Säuren der Pyrrolfarbstoffe, Purinkörper, der Gallensäuren und Cholesterinreihe und der Zuckergruppe, sowie die Kynurensäure sind nicht mit aufgenommen. Es ist ausserordentlich schwierig, die gesamten Darstellungs- und Trennungsmethoden der Säuren kritisch zu behandeln, da die Zahl zu gross ist, um sie selbst alle erprobt zu haben. Daher ist versucht worden, in einer leicht lesbaren Form (83 Seiten) eine allgemeine Einführung in die Methodik zu geben. Die physikalischen Konstanten sind in 11 Tafeln zusammengestellt. Dadurch soll auch der organisch-chemisch nicht so Geübte in die Lage versetzt werden, einen Weg zur Untersuchung von unbekannten Säuren zu finden. Hat er diesen aber beschritten, dann findet er sich an der Hand der Spezialliteratur und der grossen Handbücher der organischen Chemie weiter. Es wäre daher ein Vorteil, wenn auch die Stellen im Beilstein und den Laboratoriumsbüchern von Houben-Weyl, Lunge-Berl, Rosenthaler und Behrens-Kley gleich mit angeführt worden wären, da mit dem Aufsuchen meist alter Originalliteraturstellen dem Nichtspezialisten im allgemeinen doch nicht viel geholfen ist. Sämtliche allgemeine Methoden wurden mit Beispielen aus dem analytischen oder präparativen Gebiet erläutert. Sehr häufig sind dazu die bekannten Anleitungen von E. Fischer und Gattermann herangezogen. Bei der Darstellung von Platinmohr hätten neben dem einen Verfasser sicher auch Loew, Willstätter und andere genannt werden können. Der Abschnitt: Qualitativer und quantitativer Nachweis der einzelnen biologisch wichtigen Säuren und ihre Isolierung (99 Seiten) ist im grossen und ganzen ein Auszug aus den grossen Handbüchern. Die Angaben haben deshalb nur kurz orientierenden Charakter. Wer sich mit einzelnen Säuren eingehend beschäftigen will,

kann den Beilstein und die neuere Literatur nicht entbehren. So sind z. B. die Arbeiten von Schmalfuss über die Trennung von Pflanzensäuren (1923) nicht erwähnt. Hinweise zur Entfernung von Emulsionen, wie sie beim Arbeiten mit Seifen mit Vorliebe auftreten, wären sehr erwünscht gewesen. Gerade die Mikroreaktionen, die neuerdings für die qualitative Kennzeichnung von Stoffen immer mehr an Bedeutung gewinnen, insbesondere durch die steigende Anwendung des Polarisationsmikroskops sollten mit angeführt sein.

Otto Fürth-Wien schildert in 32 Seiten eingehend den Nachweis, Isolierung und Bestimmung der Milchsäure aus Körperflüssigkeiten und Geweben. Nach einem kurzen Überblick über die Chemie der Milchsäure werden die verschiedenen Bestimmungsmethoden nach dem Aldehyd- und Kohlenoxydverfahren beschrieben und kritisch auf Grund eigener Erfahrungen gewürdigt. Die polarimetrische Bestimmung nach Yoshikawa und die der präformierten Milchsäure nach Fletcher und Hopkins werden erwähnt. Auch die neuesten Mikrobestimmungen nach Laquer und Hirsch-Kaufmann werden mit Recht hervorgehoben.

Walter Dix-Halle beschreibt unter den Cyclosen die Darstellung und Reaktionen der Hexa-oxy-hexahydrobenzolabkömmlinge, wie Inosit, Mytilit, Guercit und Phytin. In ähnlicher Weise werden die Mucoitin-, Chondroitinschwefelsäure und ihre Bausteine kurz von ihm behandelt.

W. Borsche-Göttingen gibt in den „Methoden der Abbau- und Aufbaustudien auf dem Gebiete der Gallensäure als Nachtrag“ eine Übersicht der in letzter Zeit erschienenen Arbeiten von Wieland, Borsche und Bödeker und ihren Mitarbeitern. Nach einem kurzen Hinweis auf die Struktur werden die Übergänge der Gallensäuren ineinander und ihre präparative Behandlung dargestellt.

Siegmund Fränkel-Wien ergänzt und berichtet in 12 Seiten seine Abhandlung über Lipoide und Cholesterin, indem er die Lipoidsynthesen von Grün und Limpächer und Darstellung und Reinigung von Lecithin anführt. Für das Cholesterin werden weitere Reaktionen und Bestimmungsmethoden gebracht. *B. Flaschenträger.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. Abteilung IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden. Teil 9, Heft 4. Urban & Schwarzenberg, Berlin.

Der Stoffwechsel besteht aus Beiträgen von H. Veil-München: Quantitative Bestimmung des Kochsalzstoffwechsels. W. H. Jansen-München: Quantitative Bestimmung des Phosphor und Kalk. O. Neubauer-München: Methoden zur Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. E. J. Lesser-Mannheim: Methodik der anoxybiotischen Versuche an mehrzelligen Tierarten und pflanzlichen Organismen.

Von den Autoren werden die Versuchsarten angegeben, um zu einem Resultat über die Stoffwechselbilanz (Ein- und Ausfuhr), den intermediären Stoffwechsel und die Eigenschaft der Organe als Speicherungsteile zu gelangen. Über den eigentlichen analytischen Teil und die Methodik hierbei unterrichtet am ehesten die Arbeit von Jansen. Der Arbeit von Neubauer dagegen fehlt dies, wo es sich um den Nachweis der organischen Verbindungen handelt, während es hier sowohl den Chemiker (physikalisch wie biologisch) wie auch den Medizinern sicherlich interessieren würde. *v. Deines.*

Höhere Mathematik, und doch verständlich. Eine leicht fassliche Einführung in die Differential- und Integralrechnung für Chemiker, Biologen und Volkswirtschaftler von Prof. S. P. Thompson. Aus dem Englischen übertragen von Klaus Clusius. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. A. Eucken. 242 Seiten mit 69 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis 6,80 M.

Der Forderung nach Verbesserung mathematischer Ausbildung der Naturwissenschaftler, die besonders zur Zeit der raschen Entwicklung der physikalischen Chemie immer stärker betont wurde, und der für Mathematiker bestimmte Bücher und Vorlesungen nur unvollkommen gerecht werden konnten, half vor 30 Jahren zunächst die erste Auflage von Nernst-Schönflies' „Einführung in die höhere Mathematik" ab, die für andere Werke vorbildlich geworden ist und der verschiedene andere brauchbare Bücher gleicher Tendenz folgten. Nachdem auch Vorlesungen dieser Art von Nichtmathematikern für Naturwissenschaftler üblich geworden sind, sollte man annehmen, dass alles getan sei, um jene Forderung zu erfüllen. Trotzdem werden Beschwerden über mangelhafte mathematische Kenntnisse der Naturwissenschaftler und Biologen noch jetzt immer wieder erhoben. Nun wird allerdings nicht selten diese Kenntnis auch von solchen Studierenden verlangt oder wenigstens erwartet, die ihrer kaum bedürfen, wie etwa von denjenigen Chemikern, die sich hauptsächlich für analytische oder präparative Tätigkeit ausbilden wollen. Indessen scheint in der Tat immer noch eine gewisse Scheu vor mathematischen Begriffen vorhanden zu sein, zum Teil wohl in Folge unzweckmässiger Behandlung des elementar-mathematischen Unterrichts in manchen Mittelschulen, und diese Scheu vor der Mathematik als einem zwar verehrungswürdigen aber uninteressanten und unnötigen Mysterium muss natürlich nach Möglichkeit bekämpft werden.

Diesem Zwecke dient Professor Silvanus Thompsons Buch „Calculus made easy", das soeben in deutscher Sprache erschienen ist, und das nach der charakteristischen englischen Art, wie man sie aus manchen anderen Büchern, z. B. Perrys „Practical Mathematics" kennt, sich nicht mit möglichst klarer und einfacher Entwicklung begnügt, sondern durch fortdauernde Heranziehung von Begriffen und Beispielen aus dem Alltagsleben darzulegen versucht, dass hinter der gefürchteten mathematischen Terminologie und Gedankenverbindung auch nur solche Dinge versteckt seien, die der gewöhnlichen Logik ohne Schwierigkeit zugänglich sind.

Den Inhalt bilden die Grundlehren der Differential- und Integralrechnung bis zur Definition der Differentialgleichungen. Dass alles klar und gut entwickelt ist, braucht nicht ausführlich nachgewiesen zu werden; der Unterschied gegen die bekannten deutschen „Einführungen" liegt wesentlich in der von deren ruhiger Sachlichkeit stark abweichenden sehr lebhaften Ausdrucksweise, die etwa auf den Ton gestimmt ist, in dem man einem kranken Kinde zuredet, doch ja die bittere Medizin einzunehmen, weil sie angenehm süss schmecke. Man darf wohl hoffen, dass in diesem Falle nicht eine Antwort des Inhalts erfolgen werde: „Ja, es schmeckt wunderschön, aber ich nehme es nie wieder". Denn das Buch ist in der Tat ein vortreffliches Heilmittel gegen horror mathematicus, und wenn der Studierende es gründlich eingenommen, d. h. auch alle die gut gewählten, teils rein mathematischen, teils der Physik, Technik, ja sogar der Versicherungslehre entnommenen Aufgaben durchgerechnet haben wird, so wird er sich zum Kampf mit physikalischer Chemie und auch theoretischer Physik kräftig fühlen.

Das gut übersetzte und auch drucktechnisch gut ausgestattete Buch wird sich zweifellos neben seinen deutschen Vorgängern einen ehrenvollen Platz erwerben. *C. D.*

Die Periodizität des Lebens und der Kultur von K. C. Schneider. 180 Seiten mit 5 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. Preis brosch. 10 M., geb. 12 M.

Ein kluges Buch, ungewöhnlich unterrichtet, eigentümlich in seinen Gedankengängen, nachdenklich und anregend: die Niederschrift von Vorlesungen, die der Verfasser an der Wiener Universität gehalten hat.

Ein erster kurzer Teil bespricht die Periodik innerhalb der Natur, die mechanische, chemische und elektromagnetische Periodizität und ihre einzelnen Arten. „Immer handelt es sich um Beschleunigung und Verzögerung von Bewegungen, die, je nach der Periodizitätsart, eigenartige Bedeutung gewinnen, nämlich entweder nur die räumlich-zeitlichen Relationen mechanischer Massenteilchen oder die Verwandtschaftsbeziehungen chemischer Stoffteilchen oder die Struktur elektromagnetischer Quanten bestimmen." So wird die Naturperiodik in allem physischen Geschehen aufgewiesen — nicht sowohl durch neue Einsichten, auch kaum durch unmittelbare Betrachtung des indischen Geschehens, sondern durch den Hinweis auf Phänomene, die der neuern Physik wohl bekannt, aber von ihr auf Grund anderer Einstellung vernachlässigt sind.

Der zweite, biologische Abschnitt entwickelt die Periodizität der Zeugung, der Entwicklung und der Handlung; lehrreich ist der Vergleich mit den Naturperiodizitäten und und die Untersuchung des eigentümlich Lebendigen: die Naturperiodizitäten liessen sich hier wiederum nachweisen, aber verwandelt durch die Finalität, die Zielstrebigkeit, die der Kern des Lebens sei und anstelle der periodischen Umkehr eindeutige Richtung und Einmaligkeit setzt. Hier kann sich der Verfasser wiederholt auf eigne Arbeiten beziehen; die Auseinandersetzung mit Fliess und Swoboda klärt seinen Standpunkt und seine Methodik. Man könne, so wird hier ausgeführt, Periodik nicht einfach chronologisch-statistisch aufdecken, weil hierdurch niemals Einsicht in die Art und in die Notwendigkeit der Perioden gewonnen werden kann; man muss vielmehr versuchen, sie inhaltlich zu erfassen, um sie als Sinnzusammenhang zu begreifen.

Der eignen Forderung aber, so will uns scheinen, kommt das Buch doch nur unzureichend nach. Das wird vielleicht am deutlichsten an der Geschichtsphilosophie, die der Verfasser im Anschluss an Lamprecht und Spengler als dritten Abschnitt versucht. Wohl wird auch hier verschiedentlich Wichtiges aufgedeckt oder Schiefes berichtigt: aber die Begriffe bleiben zu mager, als dass sie das Ganze erfassen könnten. Ähnliches aber gilt wohl auch für das Vorangegangene: die Begriffe sind inhaltlich zu karg, zu schematisch, als dass sie befriedigten. Um so mehr halte man sich an den Grundgedanken: dass überall im irdischen, lebendigen und geschichtlichen Geschehen geschlossene Ganzheiten und innerliche Rhythmen vorliegen, die „man vergeblich in Wechselwirkung von Energiezuständen der Systemteile aufzulösen sucht".

Günther Ipsen.

Das Kalkbrennen mit besonderer Berücksichtigung des Schachtofens mit Mischfeuerung und die Gewinnung von kohlensäurehaltigen Gasen von B. Block. Zweite Auflage. Otto Spamer, Leipzig.

Die Gewinnung des von der anorganischen Grossindustrie benötigten gebrannten Kalkes und der beim Brennen entstehenden kohlensäurehaltigen Gase wird in klarer und exakter Darstellung sowohl vom technischen wie vom wärmewirtschaftlichen Standpunkt behandelt. *v. Deines.*

Einführung in die physikalische Chemie und Kolloidchemie, insbesondere für Biologen und Mediziner von Dr. H. R. Kruyt, o. Prof. Nach der zweiten holländischen Auflage übersetzt von Dr. A. Nowack. 208 Seiten mit 67 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

Dieses Buch hat sich aus einer einleitenden Vorlesung über physikalische Chemie, speziell über Kolloidchemie entwickelt, die Verfasser vor Studierenden der Biologie und Medizin gehalten hat. Im Buch selbst nimmt die physikalische Chemie den grösseren Teil ein. Sie erfährt trotz der auferlegten Beschränkung eine prachtvolle Darstellung, die alles Wesentliche enthält. Dazu trägt neben der Klarheit der Ausführung vor allem bei, dass in die Formeln wirklich Zahlen eingesetzt werden, so dass der Studierende ein Vorbild für das Arbeiten mit den Formeln hat. Sehr häufig findet man gerade an dieser Stelle während der Übungen Schwierigkeiten. Auch der Versuch, trotz des gegebenen Umfangs einer solchen Einleitung nach Möglichkeit einfache Ableitungen zu geben, trägt viel zum Verständnis bei.

Der kolloidchemische Teil enthält ebenso alles grundsätzlich Wichtige in klarster Ausführung. Auch hier werden wie im physikalischen Teil die neuesten Ergebnisse verwertet.

Man möchte dieses Buch jedem Biologen und Mediziner, auch den älteren Semestern, die sich mit den neueren physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Methoden vertraut machen müssen, in die Hand geben. *A. Kuhn.*

Elementary Qualitative Analysis for College Students von J. H. Reedy, Illinois. Graw-Hill, Book Company, London.

Ist ein kurzer, schulmässiger Laboratoriumsleitfaden, der sich, ohne auf Theoretisches einzugehen, mit den Reaktionen der Elemente und dem Trennungsgang beschäftigt. Auf die systematische qualitative Gesamtanalyse ist meines Erachtens sehr wenig Wert gelegt. *v. Deines.*

Kurzer Leitfaden der technischen Gasanalyse von R. Zsigmondy und G. Jander. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Das kleine Heftchen will die gebräuchlichsten Methoden der Gasanalyse geben, ohne sich neben die Werke von Cl. Winkler oder Hempel stellen zu wollen. Die kurze Anleitung gefällt durch das Vorwegstellen eines Kapitels über die Fehlerquellen. *v. Deines.*

Der chemische Krieg, Gasangriff und Raucherzeugung von R. Hanslian und Fr. Bergendorf. Mittler & Sohn, Berlin.

Die Verfasser schildern das technische und taktische Wesen des Gaskampfes einschliesslich des Schutzwesens im Gaskampf und geben eine Zusammenstellung der Kampfstoffe nebst ihren Wirkungen nach dem bekannt gewordenen Material. Manches ist merkwürdig: Tetrachlorkohlenstoff genügt an sich schon zur Rauchentwicklung. Ein verflüssigtes Gas wird unter 400facher Volumenvermehrung wieder zu Gas! „Dieses Naturgesetz findet bekanntlich praktische Anwendung bei Kohlensäure-, Sauerstoff-, Wasserstoffzylindern!“ Das beigebrachte Material bleibt aber in der Gesamtheit interessant. *v. Deines.*

Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung von Wilhelm Böttger. Vierte bis siebente Auflage. W. Engelmann, Leipzig.

Das Werk stellt sich als eine sorgfältige Zusammenstellung der Reaktionen der einzelnen Elemente dar und gibt eine Vervollständigung des Analysenganges mit dem Ziel, bestehenden Mängeln möglichst abzuhelfen und Vereinfachung des Analysenganges zu schaffen.

Dazu ist eine Anzahl neuerdings bekannt gewordener Reaktionen aufgenommen. Gleichzeitig sind die Mikroreaktionen der einzelnen Elemente angegeben.

Der Gang der qualitativen Analyse ist weitgehend und besonders sorgfältig unter Berücksichtigung der möglichen Fehler ausgearbeitet. Die Erwartung, eine Vereinfachung des Trennungsganges zu schaffen, bleibt aber dabei immer nur ein wünschenswertes Ziel.

Dass dem analytischen ein allgemeiner, theoretischer Teil vorangeht, in dem die dem Anfänger notwendigen Grundlagen gegeben werden, unter Aufnahme der Wernerschen und Bohr (Kossel) schen Theorie, verleiht dem Werk als Lehrbuch Wert. Vielleicht erscheint eine im Rahmen des Buches gehaltene Ergänzung in physikalisch-chemischer Hinsicht wünschenswert. Gedacht ist an das Gebiet der Thermochemie (Umwandlung der Energie und Reaktionsgeschwindigkeit). *v. Deines.*

Handbuch der quantitativen chemischen Analyse in Beispielen von Alexander Classen. Achte und neunte Auflage. Enke, Stuttgart.

Die Neuauflage der quantitativen chemischen Analyse wird besonders begrüsst werden, weil das Werk in seinen Methoden und Besprechungen der einzelnen Methoden ausserordentlich lehrreich ist. Die gewählten Beispiele sind nicht nur im Ausbildungslaboratorium, sondern auch für den technischen anorganischen Chemiker durch ihre Einwandfreiheit wertvoll. *v. Deines.*

Physik in graphischen Darstellungen von Felix Auerbach. 1557 Figuren auf 257 Tafeln mit erläuterndem Text. Zweite Auflage. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1925. Preis geb. M. 14.—.

Es wird in diesem Buche bekanntlich versucht, die gesamte Physik graphisch darzustellen. Dabei ist die neueste Entwicklung dieser Wissenschaft weitgehend berücksichtigt worden. Das Buch soll nicht nur dem Fachgenossen, sondern auch dem gebildeten Laien Hilfsmittel sein. Die ersteren werden zweifellos gern darauf zurückgreifen, wenn es gilt, die Anschaulichkeit in der Vorlesung durch Demonstrationen zu erhöhen. Für den speziell physikalische Chemie Lehrenden sind aber doch recht erhebliche Lücken vorhanden, so dass für sie nach wie vor die Notwendigkeit besteht, die graphischen Darstellungen selbst auszuführen. Am ehesten könnte man es dem Studierenden zur Lektüre empfehlen, der unmittelbar vor dem Examen steht und an Hand der Darstellungen sein eigenes Wissen noch einmal überprüfen will. *M. Kröger.*
